

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JÉSSICA TAMARA SCHNEIDER

INVESTIGAÇÃO DA GERAÇÃO DE ESPÉCIES RADICAIS DURANTE A
DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE UM SUBSTRATO ORGÂNICO MODELO

CURITIBA

2017

JÉSSICA TAMARA SCHNEIDER

**INVESTIGAÇÃO DA GERAÇÃO DE ESPÉCIES RADICALARES DURANTE
A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE UM SUBSTRATO ORGÂNICO MODELO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Mestre em Química, no Curso de
Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências
Exatas, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta-
Zamora

Coorientador: Prof. Dr. Ronny Rocha Ribeiro

CURITIBA

2017

SCH358i

Schneider, Jéssica Tamara

Investigação da geração de espécies radicalares durante a degradação fotocatalítica de um substrato orgânico modelo / Jéssica Tamara Schneider. – Curitiba, 2017.
134 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2017.

Orientador: Patricio Guillermo Peralta-Zamora.

Coorientador: Ronny Rocha Ribeiro.

1. Química. 2. Fotocatálise heterogênea. 3. Dióxido de titânio. I. Universidade Federal do Paraná. II. Peralta-Zamora, Patricio Guillermo. III. Ribeiro, Ronny Rocha. IV. Título.

CDD: 547

TERMO DE APROVAÇÃO

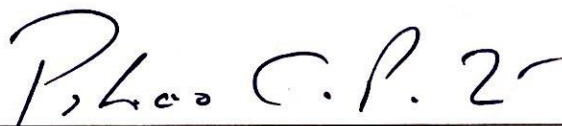
**INVESTIGAÇÃO DA GERAÇÃO DE ESPÉCIES RADICALARES
DURANTE A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE UM SUBSTRATO
ORGÂNICO MODELO**

por

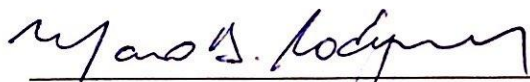
JÉSSICA TAMARA SCHNEIDER

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:



Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta-Zamora
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues
Dep. de Química – UTFPR



Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 11 de agosto de 2017.

Dedico este trabalho aos meus queridos pais Leci
e Vanderlei, irmão Andre e marido Ivan por toda a
paciência em todos esses anos de estudo.

AGRADECIMENTOS

Em nossa vida temos vários exemplos, pessoas nas quais nos espelhamos, o professor Patricio é uma dessas pessoas, pois o admiro como professor, como orientador e acima de tudo como pessoa. Agradeço ao professor, meu orientador, por todos os ensinamentos, pela paciência, pelas conversas sinceras, por ter torcido comigo e por ter me ensinado que “tudo vale a pena, quando a alma não é pequena”.

Agradeço ao professor Ronny, por ter me acolhido em seu laboratório, me ensinado sobre a técnica de EPR. Tenho certeza que sem sua ajuda o trabalho não teria sido possível. Agradeço também pelas horas de conversas e análises e por ter tido a oportunidade de conhecer não somente o EPR, mas uma pessoa que hoje admiro.

Agradeço ao professor Antonio S. Mangrich pelas valiosas contribuições feitas ao trabalho, pela paciência em corrigir o relatório, a qualificação e a dissertação. E aos professores Márcio B. Rodrigues e Marco T. Grassi pelas contribuições que foram feitas a este trabalho.

Agradeço aos demais professores do departamento que contribuíram de alguma forma para este trabalho, seja tirando dúvidas ou com ensinamentos dados em sala de aula. Em especial ao professor Daniel da S. Rampon pela ajuda com os orbitais moleculares.

Agradeço à Universidade Federal do Paraná. Tenho muito orgulho de ter me graduado e feito o mestrado nesta instituição.

Agradeço aos amigos do grupo Tecnotrater e GAQQ, em especial ao Marcos Vinicius que me deu os primeiros ensinamentos sobre os POA's e me apresentou o radical hidroxila. À Daniele Firak que me tirou inúmeras dúvidas, me fez melhorar e me apoiou. À Graziela da Silva, Sandra Stets, Liziê Prola, Larissa Bach, Bianca do Amaral e Suzi Moura pelas valiosas conversas que me fizeram entender diversos aspectos. Ao Rafael, Alecsandra e Priscila pela amizade e inúmeras contribuições. Agradeço também aos estagiários Mário e Valéria. Agradeço a amizade dos colegas de laboratório, as conversas, cafés e maravilhosas festas juninas.

Agradeço à minha família, em especial aos meus pais, Leci e Vanderlei, por todo o apoio, por terem me ensinado os valores que hoje sigo, por vocês serem

minha base e exemplo de esforço, vocês são pessoas que admiro muito. Ao meu irmão Andre, por me fazer querer ser sempre alguém melhor, digna da sua admiração.

Agradeço ao meu marido Ivan, por abrir mão de passeios de domingo e férias, por me ajudar durante as análises cromatográficas, por toda a paciência, compressão durante a realização do trabalho e pelo apoio que você sempre me deu. Com certeza você fez tudo parecer mais fácil. Sou muito grata por poder contar com você.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para que este trabalho fosse realizado.

“Conhecimento real é saber a
extensão da própria ignorância.”
(Confúcio)

RESUMO

O interesse na fotocatalise heterogênea aumentou ao longo dos anos e o grande número de trabalhos realizados neste campo, permitiu demonstrar a eficiência de degradação de diversas substâncias de interesse ambiental. Por outro lado, permitiu com que alguns mal-entendidos e dogmas fossem propagados, como a crença de que o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) seja a principal espécie responsável pela degradação. No entanto, já foi demonstrado na literatura a formação de outras espécies ativas, incluindo oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), íon radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), lacuna na banda de valência (h^+) e o elétron na banda de condução (e^-). Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o mecanismo de degradação fotocatalítica do fenol, escolhido como substrato modelo. Por meio da identificação das principais espécies ativas teoricamente formadas, utilizando como ferramentas a técnica de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e o uso de interferentes e agentes sequestrantes durante a degradação. De acordo com análises realizadas por EPR em solução aquosa, foi constatada a formação de $\bullet\text{OH}$ e $^1\text{O}_2$ e $\text{O}_2^{\bullet-}$ não foi observado, o que coloca em dúvida tanto sua participação como formação no processo de fotocatalise heterogênea nas condições de estudo. Além disto, ao avaliar a formação $\bullet\text{OH}$ e $^1\text{O}_2$ por EPR na presença de interferentes/sequestrantes foram observados em alguns casos resultados discordantes da literatura. Este foi o caso da p-benzoquinona, a qual apesar de ser usada como sequestrante de $\text{O}_2^{\bullet-}$, levou ao aumento no sinal referente à produção de $\bullet\text{OH}$ e $^1\text{O}_2$, contestando seu uso para este fim. Os estudos de degradação do fenol na presença de sequestrantes e interferentes demonstram que a degradação do substrato se dá pela ação de $\bullet\text{OH}$ e h^+ e possivelmente $^1\text{O}_2$, desta forma, um mecanismo combinado pôde ser proposto. Foi também observado que oxigênio dissolvido influencia na velocidade e possivelmente no mecanismo de degradação, que não deve ser somente como sequestrante de elétrons. Uma vez que foi demonstrada a formação de radical na presença de alguns sequestrantes, essas espécies podem alterar o mecanismo de degradação. O presente trabalho apresenta uma visão crítica sobre o mecanismo de fotocatalise heterogênea e em relação as ferramentas utilizadas para desvendar o mecanismo.

Palavras-chave: Fotocatalise heterogênea, mecanismo, dióxido de titânio.

ABSTRACT

The interest in heterogeneous photocatalysis has grown over the years and a large number of works has been conducted in this research field, leading to the demonstration of its efficiency in the degradation of several substances of environmental interest. Conversely, some miss understandings and dogmas have been propagated, such as the belief that the hydroxyl radical ($\bullet\text{OH}$) is the main responsible for compounds degradation. However, formation of other active species has already been demonstrated in literature, including the singlet oxygen ($^1\text{O}_2$), the superoxide ion radical ($\text{O}_2^{\bullet-}$), the hydrogen peroxide (H_2O_2), the hole in the valence band (h^+) and the electron in the conduction band (e^-). In this sense, the objective of the present work was to evaluate the mechanism of the photocatalytic degradation of phenol, which was chosen as a model substrate. To achieve this purpose, the identification of the main active species formed in this medium was conducted, applying electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy and the use of interfering and scavenger species in the degradation. According to EPR analysis conducted in aqueous solution, formation of $\bullet\text{OH}$ and $^1\text{O}_2$ was confirmed and $\text{O}_2^{\bullet-}$ was not observed, what questions both the participation and the formation of $\text{O}_2^{\bullet-}$ in heterogeneous photocatalysis in the studied conditions. Furthermore, when formation of $\bullet\text{OH}$ and $^1\text{O}_2$ was evaluated using EPR in presence of interfering/scavengers some results disagreed with the literature. This was the case of p-benzoquinone, which in spite of being applied as $\text{O}_2^{\bullet-}$ scavenger, showed an increase of the signal attributed to $\bullet\text{OH}$ and $^1\text{O}_2$ in the EPR studies, what contested its use as scavenger. Degradation studies of phenol in presence of interfering and scavenger species demonstrated that the substrate degradation is caused by the action of $\bullet\text{OH}$ and h^+ and possible by $^1\text{O}_2$, therefore, a combined mechanism was proposed. It was also observed that dissolved oxygen influenced on the degradation velocity and on the reaction mechanism, therefore, it must not be treated just as an electron scavenger. Since radical formation in presence of some scavengers was demonstrated, these species could alter the degradation mechanism. The present work presents a critical point of view about the heterogeneous photocatalysis mechanism and about the tools used to uncover it.

Key-words: heterogeneous photocatalysis, mechanism, titanium dioxide.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. NÚMERO DE PUBLICAÇÕES POR ANO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO_2 E ZnO	21
FIGURA 2. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO FENOL COMO MOLDELO E DA FORMAÇÃO DE ESPÉCIES RADICALARES DE RELEVÂNCIA	23
FIGURA 3. DIAGRAMA DE ORBITAIS MOLECULARES DO TiO_2 ANATASE	24
FIGURA 4. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA EXCITAÇÃO DE UM SEMICONDUTOR E DA FORMAÇÃO DE ESPÉCIES ATIVAS	25
FIGURA 5. DIAGRAMA DE ORBITAIS MOLECULARES DE ESPÉCIES ATIVAS DE OXIGÊNIO	35
FIGURA 6. ESQUEMA DOS NÍVEIS DE ENERGIA PARA UM ELÉTRON LIVRE EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO E ABSORÇÃO NO EPR	41
FIGURA 7. REPRESENTAÇÃO DE ACOPLAMENTOS HIPERFINOS PELO GRÁFICO DE BARRAS QUE LEVAM A FORMAÇÃO DO SINAL DE DMPO-OH	42
FIGURA 8. REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA IDENTIFICAÇÃO DE ESPÉCIES RADICALARES POR EPR	43
FIGURA 9. FLUXOGRAMA REPRESENTATIVO DA ESTRATÉGIA DE TRABALHO	47
FIGURA 10. REPRESENTAÇÃO DO REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA UTILIZADO	49
FIGURA 11. GRADIENTE DE FASES UTILIZADO PARA A DETERMINAÇÃO DE FENOL E SUBPRODUTOS DE DEGRADAÇÃO	51
FIGURA 12. CURVA DE CALIBRAÇÃO DO FENOL (A) E CROMATORAMA DO FENOL	51
FIGURA 13. CROMATOGRAMA DOS PADRÕES DOS PRINCIPAIS SUBPRODUTOS DE DEGRADÇÃO DO FENOL EM SOLUÇÃO AQUOSA (10 mg L^{-1})	52
FIGURA 14. CURVA DE CALIBRAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS	53
FIGURA 15. ESPECTROS DE EPR DE UMA SUSPENSÃO DE TiO_2 $0,3846 \text{ g L}^{-1}$ EM 192 mmol L^{-1} DE DMPO IRRADIADOS POR FLASH DE XENÔNIO, LASER E LED. OS SINAIS MARCADOS NO PRIMEIRO ESPECTROS FORAM ATRIBUIDOS PARA TODOS OS DEMAIS	56
FIGURA 16. ESPECTRO DE UMA LÂMPADA DE ARCO DE MERCÚRIO (A) E DE UMA LÂMPADA DE ARCO DE XENÔNIO (B)	57
FIGURA 17. GÁFICOS DE BARRAS DA INTENSIDADE DO SINAL DE DMPO-OH DE UMA SUSPENSÃO DE TiO_2 $0,25 \text{ g L}^{-1}$ E 10 mmol L^{-1} DE DMPO IRRADIADOS COM 10 E 20 FLASHES DE LÂMPADA DE XENÔNIO (A) E SUSPENSÃO DE TiO_2 $0,250 \text{ g L}^{-1}$ E CONCENTRAÇÃO DE DMPO VARIADAS IRRADIADOS POR 20 FLASHES	58
FIGURA 18. ESPECTROS DE EPR DE UMA SUSPENSÃO DE TiO_2 $0,25 \text{ g L}^{-1}$ EM 100 mmol L^{-1} DE DMPO IRRADIADOS POR FLASH DE LÂMPADA DE XENÔNIO, RADIAÇÃO UV-A E UV-C	59
FIGURA 19. ESPECTRO DE UMA SOLUÇÃO DE DMPO 50 mmol L^{-1} IRRADIADA POR 20 FLASHES DE LÂMPADA DE XENÔNIO	60
FIGURA 20. GRÁFICO DE BARRAS DA INTENSIDADE DO SINAL DE DMPO-OH FORMADO A PARTIR DE UMA SUSPENSÃO DE TiO_2 ($0,25 \text{ g L}^{-1}$) COM DMPO (50 mmol L^{-1}) IRRADIADO COM 20	

FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO NA PRESENÇA DE ÍONS INTERFERENTES NA CONCENTRAÇÃO DE 100 mmol L ⁻¹	61
FIGURA 21. ESPECTROS DE EPR DO TiO ₂ (0,250 g L ⁻¹) COM DMPO (50 mmol L ⁻¹) IRRADIADO COM 20 FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO NA PRESENÇA SULFITO (100 mmol L ⁻¹), EM AZUL, E ESPECTROS SIMULADOS COM O CAPTURADOR DMPO PARA O RADICAL SULFITO, EM VERDE.....	63
FIGURA 22. GRÁFICO DE BARRAS DA INTENSIDADE DO SINAL DE DEMPO-OH FORMADOS A PARTIR DE UMA SUSPENSÃO DE TiO ₂ (0,25 g L ⁻¹) COM DMPO (50 mmol L ⁻¹) IRRADIADA COM 20 FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO NA PRESENÇA DE H ₂ SO ₄ e NaOH NA CONCENTRAÇÃO DE 25 mmol L ⁻¹	64
FIGURA 23. GRÁFICO DE BARRAS DE INTENSIDADE DO SINAL DE DMPO-OH FORMADO A PARTIR DE UMA SUSPENSÃO DE TiO ₂ (0,25 g L ⁻¹) COM DMPO (50 mmol L ⁻¹) IRRADIADO COM 20 FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO NA PRESENÇA DOS ÍONS CARBONATO E BICARBONATO NA CONCENTRAÇÃO DE 100 mmol L ⁻¹	66
FIGURA 24. ESPECTROS DE EPR DE UMA SUSPENSÃO DE TiO ₂ (0,25 g L ⁻¹) COM DMPO (50 mmol L ⁻¹) IRRADIADO COM 20 FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO NA PRESENÇA DE ÍONS INTERFERENTES: DICROMATO (A) e BROMATO (B) NA CONCENTRAÇÃO DE 100 mmol L ⁻¹	67
FIGURA 25. GRÁFICO DE BARRAS DA INTENSIDADE DO SINAL DE DMPO-OH FORMADO A PARTIR DE UMA SUSPENSÃO TiO ₂ (0,25 g L ⁻¹) COM DMPO (50 mmol L ⁻¹) IRRADIADO COM 20 FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO NA PRESENÇA DE T-BUTANOL E METANOL NA CONCENTRAÇÃO DE 100 mmol L ⁻¹	68
FIGURA 26. GRÁFICO DE BARRAS DA INTENSIDADE DO SINAL DE DMPO-OH FORMADO A PARTIR DE UMA SUSPENSÃO DE TiO ₂ (0,25 g L ⁻¹) COM DMPO (50 mmol L ⁻¹) IRRADIADO COM 20 FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO NA PRESENÇA DE T-BUTANOL E METANOL NA CONCENTRAÇÃO DE 100 mmol L ⁻¹	70
FIGURA 27. ESPECTROS DE EPR DO TiO ₂ (0,25 g L ⁻¹) COM DMPO (50 mmol L ⁻¹) IRRADIADO COM 20 FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO NA PRESENÇA DE ÁCIDO FÓRMICO (100 mmol L ⁻¹), EM AZUL, E ESPECTROS SIMULADOS COM O CAPTURADOR DMPO PARA O CADICAL CO [•] , EM VERDE (A), E NA PRESENÇA DE OXALATO (100 mmol L ⁻¹), EM AZUL, E SEM TiO ₂ EM VERMELHO (B)	71
FIGURA 28. ESPECTROS DE EPR DE UMA SUSPENSÃO DE TiO ₂ (0,25 g L ⁻¹) COM DMPO (50 mmol L ⁻¹) IRRADIADA COM 20 FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO NA PRESENÇA DE AZIDA (100 mmol L ⁻¹), EM AZUL, E ESPECTROS SIMULADOS COM O CAPTURADOR DMPO PARA O RADICAL AZIDA, VERDE (A) E GRÁFICO DE BARRAS PARA A FORMAÇÃO DO RADICAL DMPO-N ₃ (b).....	72
FIGURA 29. GRÁFICO DE BARRAS DA INTENSIDADE DO SINAL DE DMPO-OH FORMADO A PARTIR DE UMA SUSPENSÃO DE TiO ₂ (0,25 g L ⁻¹) COM DMPO (50 mmol L ⁻¹) IRRADIADO COM 20 FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO NA PRESENÇA NA PRESENÇA P-BENZOQUINONA E SUPERÓXIDO DISMUTASE NA CONCENTRAÇÃO DE 10 mmol L ⁻¹ e 3000 U L ⁻¹ , RESPECTIVAMENTE E P-BENZOQUINONA NA AUSÊNCIA DE TiO ₂ (A) E ESPECTRO DE EPR DE	

UMA SUSPENSÃO DE TiO_2 (0,25 g L^{-1}) COM TEMP (50 mmol L^{-1}) IRRADIADO COM 20 FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO NA PRESENÇA DE P-BENZOQUINONA E SIMULAÇÃO DA SEMIQUINONA, EM VERMELHO (b)	74
FIGURA 30. GRÁFICO DE BARRAS DA INTENSIDADE DO SINAL DE DMPO-OH FORMADO A PARTIR DE UMA SUSPENSÃO DE TiO_2 (0,25 g L^{-1}) COM DMPO (50 mmol L^{-1}) IRRADIADO COM 20 FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO NA PRESENÇA DE FENOL NA CONCENTRAÇÃO DE 100 mg L^{-1} E MEIO SATURADO COM NITROGÊNIO	76
FIGURA 31. ESPECTROS DE EPR DE UMA SUPENSÃO DE TiO_2 (0,25 g L^{-1}) COM DMPO (50 mmol L^{-1}) EM ÁGUA/ACN (36:64) IRRADIADO COM 20 FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO EM PRETO, E ESPECTROS SIMULADOS DE DMPO- O_2^- , DMPO-OH e DMPO- OCH_3	78
FIGURA 32. ESPECTROS DE EPR DE TEMP EM ÁGUA (A), TOLUENO (B) E DICLOROMETANO (C) NO DIA DO PREPARO E APÓS UMA SEMANA DE ARMAZENAMENTO (SOBREPOSTOS E NORMALIZADOS). O SINAL MARCADO COM * É O SINAL DA REFERÊNCIA (Cr^{3+} EM MnO). TEMP (10 mmol L^{-1}) E TiO_2 (0,25 g L^{-1})	80
FIGURA 33. ESPECTROS DE EPR COM TEMP (10 mmol L^{-1}) EM UMA SUSPENSÃO DE TiO_2 (0,25 g L^{-1}) EM ÁGUA SATURADA COM NITROGÊNIO E OXIGÊNIO IRRADIADOS COM 20 E 40 FLASHES	81
FIGURA 34. ESPECTROS DE EPR COM TEMP (10 mmol L^{-1}) EM UMA SUSPENSÃO DE TiO_2 (0,25 g L^{-1}) EM TOLUENO IRRADIADA COM LÂMPADA DE XENÔNIO COM 20 FLASHES E 40 FLASHES	81
FIGURA 35. ESPECTROS DE EPR DE TEMP EM ÁGUA SATURADA COM OXIGÊNIO/NITROGÊNIO E COM TiO_2 . O SINAL MARCADO COM * É O SINAL DA REFERÊNCIA (Cr^{3+} EM MnO). TEMP (10 mmol L^{-1}) e TiO_2 (0,25 g L^{-1})	82
FIGURA 36. REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 (A) E GRÁFICO DE PARETO DOS EFEITOS (B) PARA A FORMAÇÃO DE 4-OXO-TEMPO NO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE	83
FIGURA 37. GRÁFICO DE BARRAS DA INTENSIDADE DO SINAL DE 4-OXO-TEMPO FORMADO COM TEMP (50 mmol L^{-1}) IRRADIADO COM 30 FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DA SUSPENSÃO DE TiO_2 (0,25 g L^{-1})	84
FIGURA 38. GRÁFICO DE BARRAS DA INTENSIDADE DO SINAL DE 4-OXO-TEMPO FORMADO A PARTIR DE UMA SUSPENSÃO DE TiO_2 (0,25 g L^{-1}) COM TEMP (50 mmol L^{-1}) IRRADIADO COM 30 FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO NA PRESENÇA DE AZIDA (100 mmol L^{-1}), SOD (3000 U L^{-1}), P-BENZOQUINONA (1 mmol L^{-1}) E FENOL (100 mg L^{-1})	85
FIGURA 39. AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DO FENOL NO TiO_2 EM FUNÇÃO DO pH	88
FIGURA 40. MONITORAMENTO DA FOTÓLISE UV-C DO FENOL 10 mg L^{-1} EM pH 6,4 (A) CROMATOGRAMAS EM TEMPOS DE 0 A 60 min (B) TEOR DE FENÓIS TOTAIS, DADOS ESPECTRAIS E CROMATOGRÁFICOS	90
FIGURA 41. MONITORAMENTO DA FOTÓLISE UV-A DO FENOL 10 mg L^{-1} EM pH 6,4 (A) CROMATOGRAMAS EM TEMPOS DE 0 A 120 min (B) TEOR DE FENÓIS TOTAIS, DADOS ESPECTRAIS E CROMATOGRÁFICOS	91

FIGURA 42. MONITORAMENTO DA FOTOCATÁLISE UV-A DO FENOL (10 mg L ⁻¹ EM pH 6,5) (A) TEOR DE FENÓIS TOTAIS, DADOS ESPECTRAIS E CROMATOGRÁFICOS (B)	
CROMATOGRAMAS EM TEMPOS DE 0 A 60 min	93
FIGURA 43. MONITORAMENTO DA FOTOCATÁLISE UV-C DO FENOL (10 mg L ⁻¹ EM pH 6,5) (A) TEOR DE FENÓIS TOTAIS, DADOS ESPECTRAIS E CROMATOGRÁFICOS E (B)	
CROMATOGRAMAS EM TEMPOS DE 0 A 60 min	94
FIGURA 44. MONITORAMENTO DA FOTOCATÁLISE UV-A DO FENOL E INTENSIDADE DE RADIAÇÃO UV-A (320 - 390 nm) DA LÂMPADA DE VAPOR DE MERCÚRIO, MEDIDO A 5 cm DA LÂMPADA	96
FIGURA 45. PERFIL DE DEGRADAÇÃO POR FOTOCATÁLISE UV-A DO FENOL AJUSTADO A UMA EQUAÇÃO CINÉTICA DE SEGUNDA ORDEM (A) E GRÁFICO DE RESÍDUOS (B)	97
FIGURA 46. MONITORAMENTO DA FOTOCATÁLISE UV-A DO FENOL (10 mg L ⁻¹ EM pH 6,5) EM SISTEMA SATURADO COM OXIGÊNIO (A) E SISTEMA EM FLUXO CONSTANTE DE OXIGÊNIO (B)	98
FIGURA 47. MONITORAMENTO CROMATOGRÁFICO DA FOTOCATÁLISE UV-A DO FENOL (10 mg L ⁻¹ EM pH 6,5) EM SISTEMA SATURADO COM OXIGÊNIO (A) E SISTEMA EM FLUXO CONSTANTE DE OXIGÊNIO (B)	99
FIGURA 48. PERFIL DE DEGRADAÇÃO POR FOTOCATÁLISE UV-A DO FENOL (10 mg L ⁻¹ EM pH 6,5) EM SISTEMA SATURADO COM OXIGÊNIO (A) E SISTEMA EM FLUXO CONSTANTE DE OXIGÊNIO (B)	100
FIGURA 49. MONITORAMENTO DA FOTOCATÁLISE UV-A DO FENOL (10 mg L ⁻¹ EM pH 6,5) EM SISTEMA SATURADO COM NITROGÊNIO (A) E SISTEMAS EM FLUXO CONSTANTE DE NITROGÊNIO (B)	100
FIGURA 50. MONITORAMENTO CROMATOGRÁFICO (A) E PERFIL DE DEGRADAÇÃO (B) DA FOTOCATÁLISE UV-A DO FENOL (10 mg L ⁻¹ EM pH 6,5) SISTEMA SOB FLUXO CONSTANTE ..	102
FIGURA 51. PERFIL DE DEGRADAÇÃO DA FOTOCATÁLISE UV-A DO FENOL (10 mg L ⁻¹ EM pH 6,5) NA PRESENÇA DE ÍONS INTERFERENTES (10 mmol L ⁻¹)	103
FIGURA 52. MONITORAMENTO DA FOTOCATÁLISE UV-A DO FENOL (10 mg L ⁻¹ EM pH 6,5) NA PRESENÇA DE SEQUESTRANTES: P-BENZOQUINONA (0,1 mmol L ⁻¹), T-BUTANOL (10 mmol L ⁻¹), OXALATO (6 mmol L ⁻¹) E AZIDA (10 mmol L ⁻¹) (A) E NA PRESENÇA DE SOD (3000 U L ⁻¹ EM pH 7,5)	106
FIGURA 53. MONITORAMENTO CROMATOGRÁFICO DA FOTOCATÁLISE UV-A DO FENOL UV-A DO FENOL (10 mg L ⁻¹ EM pH 6,5) NA PRESENÇA DE P-BENZOQUINONA (0,1 mmol L ⁻¹)	109
FIGURA 54. PROPOSTA PARA O MECANISMO DE DEGRADAÇÃO DO FENOL	111

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. PARAMETROS DE OPERAÇÃO DO EQUIPAMENTO.....	54
TABELA 2. PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ² DA CONCENTRAÇÃO DE TEMP E NÚMERO DE FLASHES PARA A GERAÇÃO DO ADUTO 4-OXO-TEMPO DURANTE O PROCESSO DE FOTOCATÁLISE	83
TABELA 3. CONSTANTES CINÉTICAS DE SEGUNDA ORDEM PARA A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO FENOL NA PRESENÇA DE INTERFERENTES	103
TABELA 4. CONSTANTES CINÉTICAS DE SEGUNDA ORDEM PARA A DEGRADAÇÃO FOTOCATALITICA DO FENOL NA PRESENÇA DE AGENTES SEQUESTRANTES	107

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN	- Acetonitrila
BC	- Banda de condução
BV	- Banda de valência
DAD	- Detector de arranjo de diodos
DMPO	- 5,5- dimetil-pirrolina-N-óxido
DMPO-OH	- 2-hidróxi-5,5- dimetil-pirrolina-N-óxido
EPR	-Ressonância paramagnética eletrônica (do inglês Electron paramagnetic resonance)
HOMO	- Orbital molecular ocupado de mais alta energia (do inglês highest occupied molecular orbital)
HPLC	- Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês high performance liquid chromatography)
LUMO	- Orbital molecular desocupado de mais baixa energia (do inglês lowest unoccupied molecular orbital)
POAs	- Processos de oxidação avançada
RMN	- Ressonância magnética nuclear
SOMO	- Orbital molecular ocupado por um elétron (do inglês singly occupied molecular orbital)
SOD	- Superóxido dismutase
TEMP	- 2,2,6,6-Tetrametil-4-Piperidona
4-oxo-TEMPO	- 4-oxo-2,2,6,6-Tetrametilpiperidina-1-óxido
UV-A	- ultravioleta A
UV-C	- ultravioleta C
UV-vis	- ultravioleta-visível

LISTA DE SÍMBOLOS

$\bullet\text{OH}$	- radical hidroxila
$\text{O}_2^{\bullet-}$	- íon radical superóxido
HO_2^{\bullet}	- radical hidroperoxila
H_2O_2	- peróxido de hidrogênio
$^3\text{O}_2$	- oxigênio triplete
$^1\text{O}_2$	- oxigênio singlete
$^1\Delta_g$	- estado singlete com dois elétrons no mesmo orbital
$^1\Sigma_g$	- estado singlete com um elétron em cada orbital
h^+	- lacuna fotogerada
e^-	- elétron fotogerado
E^0	- potencial padrão de redução
E	- potencial de redução
E_g	- energia do <i>band gap</i>
π	- orbital molecular pi ligante
π^*	- orbital molecular pi antiligante
σ	- orbital molecular sigma ligante
σ^*	- orbital molecular sigma antiligante
nl	- orbital não ligante
m_s	- número quântico do momento magnético do spin eletrônico
m_L	- número quântico do momento magnético do spin nuclear
I	- número quântico do momento angular nuclear
R^2	- coeficiente de determinação
G	- razão entre o momento magnético dipolar e o momento magnético angular
k	- constante de velocidade

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA (POAs)	20
2.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	20
2.2.1 Buraco fotogerado	26
2.2.2 Elétron fotogerado	26
2.2.3 Radical hidroxila	27
2.2.4 Íon Radical Superóxido	30
2.2.5 Oxigênio Singlete	32
2.2.6 Considerações sobre a reatividade das espécies ativas de oxigênio	34
2.3 ESTRATÉGIAS PARA O ESTUDO DO MECANISMO DE DEGRADAÇÃO	36
2.3.1 Agentes Sequestrantes	37
2.3.2 Investigação de formas radicalares por EPR	39
3 OBJETIVO	46
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	46
4 MATERIAL E MÉTODOS	47
4.1 ESTRATÉGIA DE TRABALHO	47
4.2 REAGENTES E INSUMOS	47
4.3 TRATAMENTO FOTOQUÍMICO	48
4.3.1 Ajuste do perfil cinético	49
4.4 TÉCNICAS DE ANÁLISE	50
4.4.1 Determinação cromatográfica de fenol e subprodutos de degradação	50
4.4.2 Determinação de Fenóis Totais	52
4.4.3 Determinação de espécies radicalares	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1 IDENTIFICAÇÃO DE RADICAIS POR ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR)	55
5.1.1 Avaliação da formação de radical hidroxila e íon radical superóxido	55
5.1.1.1 Efeito dos íons: cloreto, iodeto, sulfato, nitrato, fosfato monobásico e sulfito	60
5.1.1.2 Efeito do pH	64
5.1.1.3 Efeito dos íons carbonato e bicarbonato	65

5.1.1.4 Efeito dos íons dicromato e bromato.....	67
5.1.1.5 Efeito da presença dos agentes sequestrantes de radical hidroxila: metanol e t-butanol.....	68
5.1.1.6 Efeito dos agentes sequestrantes de lacuna: ácido fórmico e oxalato.....	69
5.1.1.7 Efeito do agente sequestrante de oxigênio singlete: azida.....	71
5.1.1.8 Efeito dos agentes sequestrantes de ânion radical superóxido: p-benzoquinona e superóxido dismutase.....	73
5.1.1.9 Efeito de nitrogênio.....	76
5.1.1.10 Efeito do substrato: Fenol.....	77
5.1.1.11 Considerações sobre íon radical superóxido.....	77
5.1.2 Avaliação da formação de oxigênio singlete (TEMP).....	79
5.1.2.1 Efeito da presença do agente sequestrante de oxigênio singlete: azida.....	84
5.1.2.2 Efeito da presença dos agentes sequestrantes de íon radical superóxido: superóxido dismutase e p-benzoquinona.....	85
5.1.2.3 Efeito da presença do substrato: Fenol.....	86
5.2 DEGRADAÇÃO FOTOCATÁLITICA DO SUBSTRATO MODELO.....	87
5.2.1 Adsorção no fotocatalisador.....	87
5.2.2 Degradação por fotólise.....	89
5.2.3 Degradação por fotocatalise.....	92
5.2.3.1 Cinética de degradação do fenol por fotocatalise UV-A.....	95
5.2.4 Efeito da presença de oxigênio na degradação fotocatalítica.....	97
5.2.5 Efeito da presença de interferentes.....	102
5.2.6 Efeito da presença de agentes sequestrantes.....	105
5.2.7 Considerações sobre a degradação do substrato modelo.....	110
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	112
6.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	112
REFERÊNCIAS.....	114

1 INTRODUÇÃO

Dentro do contexto dos processos de oxidação avançada (POAs) particular destaque deve ser dado aos processos de fotocatalise heterogênea, os quais têm sido utilizados desde a década de 1980 para degradação oxidativa de espécies químicas de relevância. A eficiência destes processos frente a inúmeras espécies químicas tóxicas e resistentes tem sido amplamente documentada nos últimos 40 anos, com resultados que demonstram uma elevada capacidade de degradação parcial e, inclusive, de mineralização dos substratos (OCHIAI e FUJISHIMA, 2012; ZIOLLI e JARDIM, 1998).

Comumente, admite-se que esta capacidade de degradação observada nos processos de fotocatalise é devida ao elevado poder oxidante do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), espécie esta que é preferencialmente produzida nas condições em que as reações de fotocatalise são aplicadas. Entretanto, em função da sua elevada reatividade, o tempo de meia vida do radical hidroxila é calculado em nanosegundos, o que necessariamente implica que reações de oxidação mediadas por esta forma radicalar devam ser processadas na superfície do catalisador, onde $\bullet\text{OH}$ é formado. Por outro lado, várias outras espécies ativas são produzidas durante o processo de fotocatalise, as quais, além de apresentar um poder oxidante expressivo, apresentam tempos de meia vida superiores aos do radical hidroxila, o que pode viabilizar reações no *bulk* da solução. Desta forma, as reações de oxidação de substratos orgânicos podem ser desencadeadas por outras formas ativas que surgem durante a fotocatalise (ex. buracos foto gerados [h^+], oxigênio singlete [$^1\text{O}_2$], íon radical superóxido [$\text{O}_2^{\bullet-}$], radical hidroperoxila [HO_2^{\bullet}]), incluindo outras formas radicalares (ex. $\text{CO}_3^{\bullet-}$, $\text{SO}_4^{\bullet-}$) que surgem do sequestro de radical hidroxila por ânions em solução.

A geração de diversas formas ativas durante o processo faz com que os mecanismos de degradação possam ser muito mais complexos do que o usualmente admitido. Desta forma, observa-se grande divergência entre os estudos que objetivam avaliar os principais mecanismos de degradação de compostos orgânicos por fotocatalise heterogênea. Na literatura se encontram trabalhos que relatam mecanismos baseados na reação direta do substrato com o buraco, na reação do substrato com as demais espécies ativas ou ainda na participação de mais de uma espécie ativa (CHO *et al.*, 2005; MAURINO *et al.*, 2016; RODRÍGUEZ

et al., 2015). Em função destes argumentos, o principal objetivo deste trabalho consiste em investigar a geração de espécies ativas durante o processo fotocatalítico e avaliar a sua influência na degradação do fenol, que foi escolhido como substrato orgânico modelo em razão da sua relevância ambiental e do exaustivo estudo da sua degradação por fotocatálise heterogênea.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA (POAs)

Processos de oxidação avançada (POAs) surgem como uma interessante alternativa para o tratamento de resíduos que contém espécies resistentes frente aos processos biológicos utilizados nas rotinas convencionais de tratamento. São processos baseados na formação de radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), espécie de elevado poder oxidativo frente a inúmeras espécies orgânicas de diversa natureza. As reações mediadas por este radical possuem elevadas velocidades, sendo possível alcançar a mineralização dos compostos de interesse, com formação de gás carbônico e água (AUGUGLIARO *et al.*, 2012). A elevada eficiência destes processos na degradação de poluentes orgânicos foi extensamente documentada, o que viabilizou o seu uso, principalmente nos Estados Unidos da América e em países da Europa, na desinfecção de água potável e no tratamento de águas residuais (MUNTER, 2001).

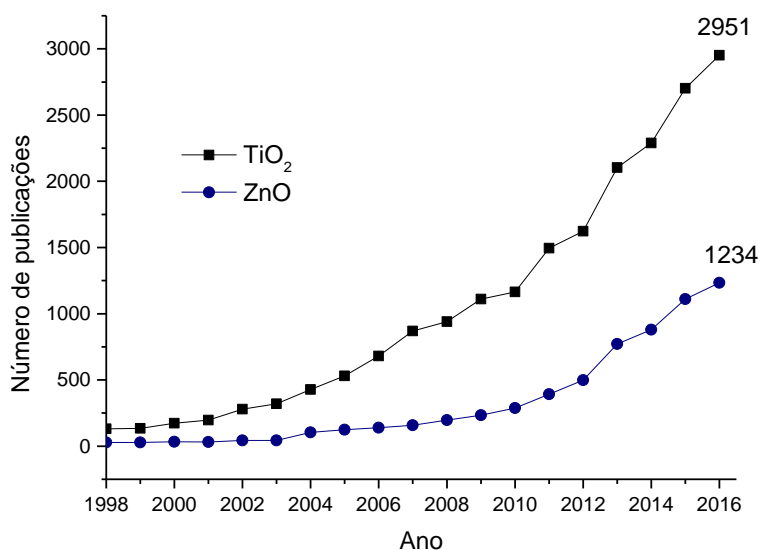
A forma em que o radical hidroxila é gerado é bastante variável, o que é uma das vantagens dos processos, uma vez que pode ser controlada dependendo do objetivo. Dentro do contexto dos processos de oxidação avançada, a fotocatalise heterogênea se destaca como um dos sistemas mais exaustivamente estudados, principalmente no que diz respeito à degradação de poluentes orgânicos.

2.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Desde a década de 1990 os estudos no âmbito da fotocatalise heterogênea cresceram expressivamente, culminando no último ano (2016) com mais de 4000 artigos sobre o tema (FIGURA 1). O grande volume de trabalhos na área permitiu demonstrar a sua elevada eficiência de degradação frente a diversos substratos de interesse ambiental, assim como consolidar a compreensão dos principais mecanismos envolvidos no processo. Por outro lado, erros e mal-entendidos também foram propagados, o que propiciou a geração de verdadeiros dogmas que devem ser aceitos sem maior discussão. Admite-se, por exemplo, que o início da fotocatalise heterogênea se deu na década de 1970, época em que Fujishima e Honda (FUJISHIMA e HONDA, 1972) estudaram a decomposição da água por processos fotoeletroquímicos aplicados na presença de eletrodos de TiO_2 .

(HERRMANN, 1999), mesmo que estudos de fotocatalise mediada por ZnO tenham sido descritos anteriormente (GRAY e AMIGUES, 1969).

FIGURA 1. NÚMERO DE PUBLICAÇÕES POR ANO DE FOTOCATÁLISE HETEROGENÊA COM TiO_2 E ZnO



FONTE: Science Direct (palavras chaves: photocatalysis TiO_2 e photocatalysis ZnO)
(abril/2017)

A fotocatalise heterogênea pode ser definida como a ação catalítica de um sólido sob irradiação (OHTANI, 2010). Assim, fundamenta-se no uso de materiais com propriedades semicondutoras e de radiação com energia suficiente para provocar a transição eletrônica característica destes materiais (GAYA e ABDULLAH, 2008). Por se tratar de um fotocatalisador, na fotocatalise heterogênea o semicondutor não deve sofrer alteração e a transferência de carga para a espécie adsorvida deve ser contínua e exotérmica (LINSEBIGLER *et al.* 1995).

Dentre os semicondutores estudados, destaca-se o dióxido de titânio, que além de mostrar uma elevada atividade fotoquímica, apresenta elevada estabilidade química, biocompatibilidade e baixo custo (SCHNEIDER *et al.*, 2014). Por este motivo, TiO_2 vem sendo largamente utilizado em sistemas de tratamento de água e ar e na obtenção de materiais autolimpantes, como materiais hospitalares (FUJISHIMA *et al.*, 2007).

O TiO_2 é encontrado na natureza nas formas de bruquita, anatase e rutilo, sendo as duas últimas as mais utilizadas em estudos de degradação fotocatalítica.

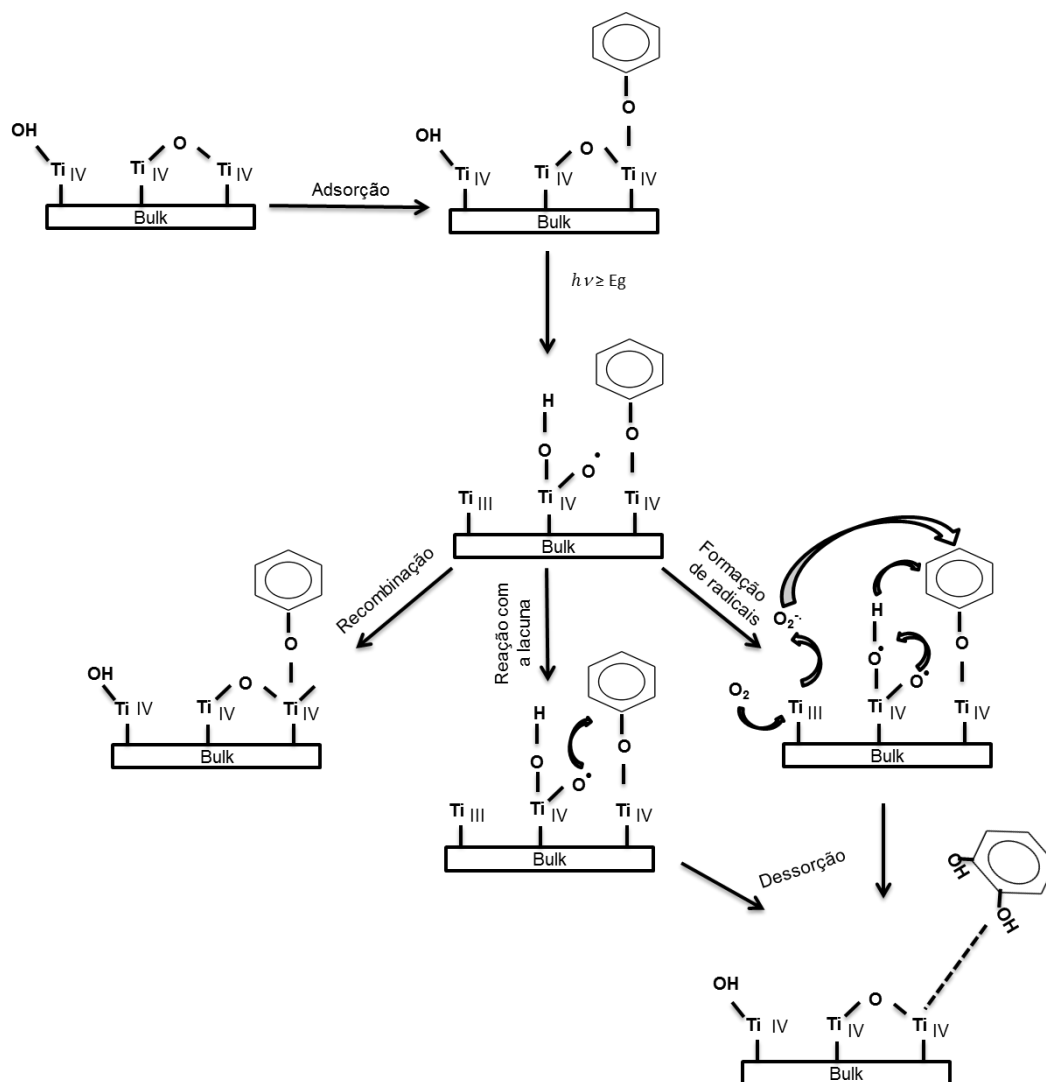
Em geral, a forma anatase é relatada como a de maior atividade fotocatalítica, embora efeitos sinérgicos tenham sido observados com o uso de TiO₂ P25 da Degussa, que possui 80 % de fase anatase e 20 % de fase rutilo. A alta fotoatividade do P25 vem sendo estudada e pode ser atribuída a transferência de elétrons de uma fase para a outra, facilitando a formação do par elétron e lacuna e dificultando a sua recombinação (HURUM *et al.*, 2006; KAWAHARA *et al.*, 2002).

Apesar de ainda haver divergência quanto aos mecanismos de degradação, diversos estudos relatam que o processo de fotocatalise heterogênea consiste basicamente de 4 etapas (ver representação na FIGURA 2). São elas:

- I) Adsorção de espécies na superfície do fotocatalisador (água, substrato, oxigênio, entre outros);
- II) Excitação dos elétrons na banda de valência por meio de irradiação, promovendo a formação do par elétron-lacuna;
- III) Recombinação do par, reação do buraco (oxidação) e/ou do elétron (redução) com diversas espécies e reação entre as espécies (radicalar);
- IV) Dessorção das espécies do fotocatalisador (HERRMANN, J.-M., 2010; HERRMANN, J. M., 2010; ZIOLLI e JARDIM, 1998).

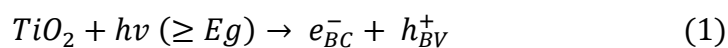
De acordo com o modelo mecanístico mais adotado, somente moléculas que estejam adsorvidas no fotocatalisador poderão ser degradadas pela ação do radical hidroxila. Desta forma, diversos fatores que influenciam no processo de adsorção poderão modificar o processo de fotocatalise, incluindo as características estruturais e a massa utilizada do semicondutor, a natureza e a concentração do substrato, a presença de oxigênio, o pH do meio reacional, a temperatura e a presença de íons inorgânicos que, tanto podem competir no processo de adsorção, como na reação com as espécies ativas (GAYA e ABDULLAH, 2008). É importante salientar, no entanto, que diversas espécies que não são previamente adsorvidas no semicondutor podem ser eficientemente degradadas pelo processo de fotocatalise (PALMISANO *et al.*, 2007; YANG *et al.*, 2006a), o que sugere a necessidade de uma melhor compreensão do processo de adsorção e da influência nos mecanismos de reação.

FIGURA 2. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO FENOL COMO MOLDELO E DA FORMAÇÃO DE ESPÉCIES RADICALARES DE RELEVÂNCIA



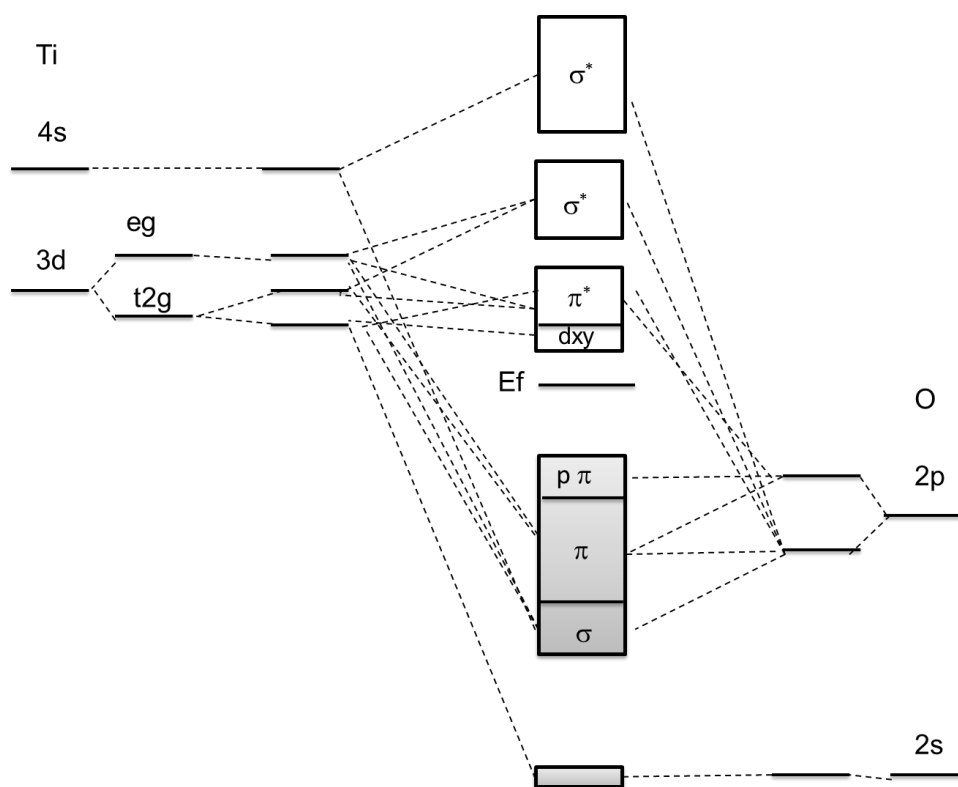
FONTE: Autora (2017); (HERRMANN, 1999; NOSAKA e NOSAKA, 2016; RODRIGUES, 2001)

Na etapa de foto excitação, a absorção de radiação com energia maior ou igual ao *band gap* do semiconductor promove um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando um par elétron-lacuna (Equação 1), assim as duas cargas estão separadas espacialmente da sua atração (OHTANI, 2008).



O diagrama de orbitais moleculares do TiO_2 , representado na FIGURA 3, mostra que o orbital no topo da BV é formado por um orbital não ligante do oxigênio ($2p_x$), enquanto que o primeiro orbital da BC é formado por um orbital não ligante do titânio ($3d_{xy}$) (ASAHI *et al.*, 2000). O TiO_2 é um semiconductor do tipo n, em função da presença de vacâncias de oxigênio (defeito de Ti^{3+}). Assim uma banda doadora abaixo do nível de Fermi é formada, devido à parcial ocupação dos orbitais t_{2g} do titânio. Esses defeitos fazem com que o TiO_2 adquira, além das propriedades ácido-base, reatividade oxidativa-redutiva (LINSEBIGLER *et al.*, 1995).

FIGURA 3. DIAGRAMA DE ORBITAIS MOLECULARES DO TiO_2 ANATASE



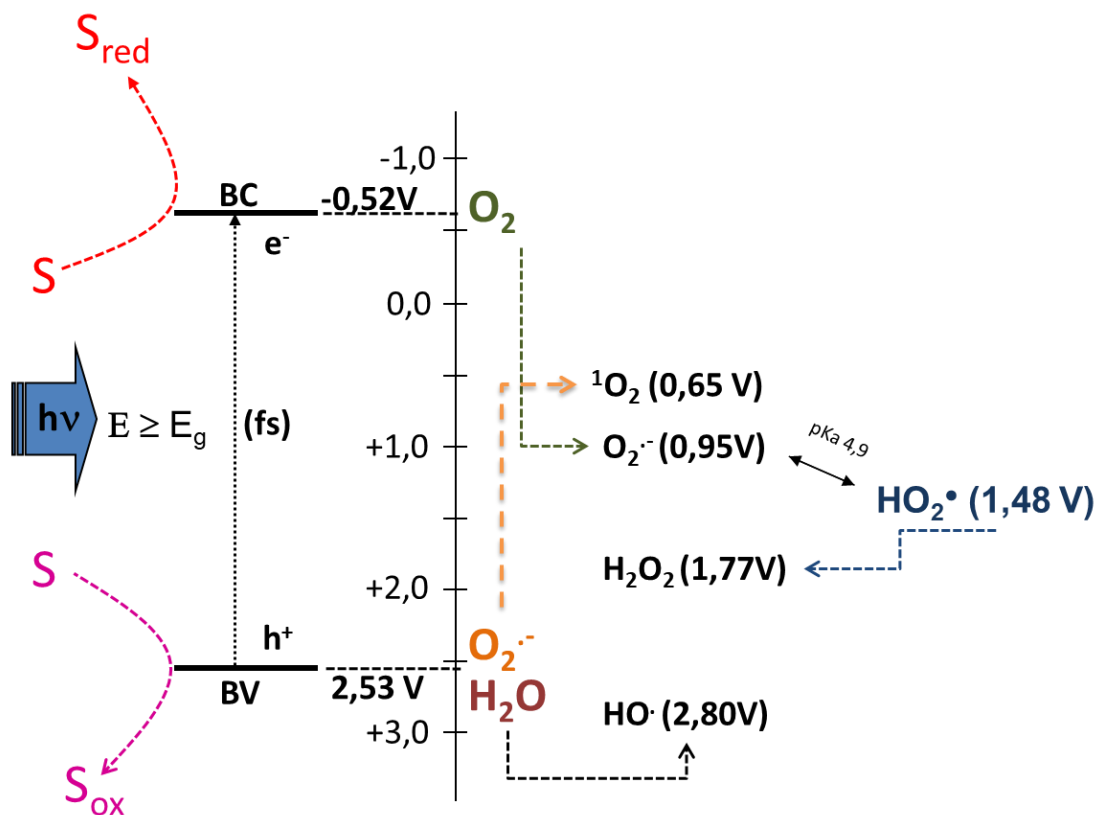
ADAPTADO: (ASAHI *et al.*, 2000)

É admitido que o elétron na banda de condução (e^-_{BC}) e buraco (h^+_{BV}) sejam formados no *bulk* do semiconductor e se movimentam até a superfície. Entretanto, em um sistema real ocorre recombinação e a concentração das cargas não é igual (LINSEBIGLER *et al.*, 1995). As cargas podem também se movimentar em direções contrárias levando a variação da posição das bandas na superfície, por exemplo,

solução com eletrólito de carga negativa leva os buracos a se movimentarem para a superfície enquanto os elétrons se movem para o interior do semicondutor (OHTANI, 2008), deslocando as bandas na superfície para cima. Neste sentido, a posição das bandas também pode variar com o pH (KABRA *et al.*, 2004; LINSEBIGLER *et al.*, 1995; XU e SCHOONEN, 2000).

Uma vez formado, o par e^-_{BC} e h^+_{BV} pode participar de diversos processos, que incluem a formação de espécies radicalares, a oxidação ou redução de matéria orgânica, a hidrólise da água e, ainda, a sua recombinação, como representado no diagrama esquemático da FIGURA 4. Contudo, a recombinação das duas espécies é mais lenta do que a sua formação, tornando possível a sua reação com outras espécies presentes no meio (GAYA e ABDULLAH, 2008).

FIGURA 4. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA EXCITAÇÃO DE UM SEMICONDUTOR E DA FORMAÇÃO DE ESPÉCIES ATIVAS

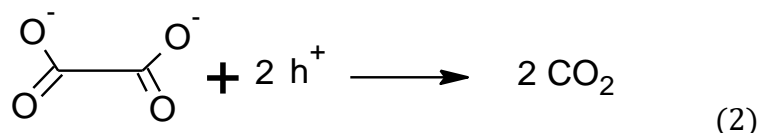


FONTE: Autora (2017)

2.2.1 Buraco fotogerado

O buraco é uma espécie virtual, representada por h^+ (HERRMANN, J. M., 2010). No TiO_2 pode ser quimicamente descrita por $Ti^{4+}O^-$, ou $Ti-O^\bullet$, capturado na superfície do TiO_2 . O buraco é muito importante nos processos de fotocatalise heterogênea, pois corresponde a principal via de formação do $\bullet OH$. Além disto, possui elevado poder oxidante ($E^0 = + 2,53 \text{ V}$, HERRMANN, 2010), o que faz com que muitos substratos possam ser oxidados diretamente pelo buraco.

A reação do substrato com h^+ é considerado um mecanismo direto, que implica a transferência de elétrons do substrato diretamente para o buraco. Assim, a molécula deve ter um potencial maior que a banda de valência do semiconductor (LINSEBIGLER *et al.*, 1995). Tal proposta pode explicar a oxidação fotocatalítica de substâncias que não possuem hidrogênios abstraíveis ou insaturações, como oxalato (ZIOILLI e JARDIM, 1998), equação 2.



O tipo de interação e magnitude com que os substratos estão adsorvidos na superfície do semiconductor também podem interferir na sua reação com h^+ (MENDIVE *et al.*, 2015; MONTOYA *et al.*, 2014). Por exemplo, moléculas com grupos funcionais oxigenados podem ser adsorvidas ao TiO_2 pelo oxigênio, o qual doa elétrons para h^+ (MONTOYA *et al.*, 2014). A oxidação direta pelo buraco ou, no mínimo, a sua participação no processo de oxidação é relatada em diversos estudos envolvendo o uso de sequestrantes ou a ausência de água (MAURINO *et al.*, 2016; RODRÍGUEZ *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2006a). De acordo com VILLARREAL *et al.* (2004) ácido fórmico, ácido acético e clorofenol devem ter mecanismos de degradação prevalentemente por transferência direta o buraco.

2.2.2 Elétron fotogerado

Os elétrons fotogerados podem ser capturados na superfície do semiconductor pela espécie de titânio (Ti^{4+}) levando a formação da espécie Ti^{3+} , entretanto geralmente são representados como e^-_{BC} . O elétron pode ser capturado pelos

grupos hidroxila terminais (Ti^{4+}OH) resultando em Ti^{3+}OH , os quais podem atuar como centros de recombinação (SCHNEIDER *et al.*, 2014).

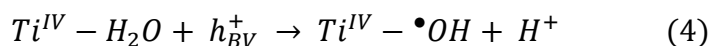
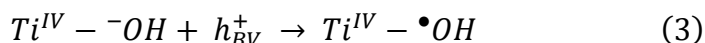
O elétron na banda de condução é moderadamente redutor ($E^0 = -0,52 \text{ V}$, FUJISHIMA *et al.*, 2007), o que viabiliza a reação redutiva de algumas espécies químicas, principalmente aquelas com deficiência eletrônica (PELIZZETTI e MINERO, 1993). Para receber elétrons, o orbital da molécula deve ter um potencial mais positivo que a banda de condução do semicondutor (LINSEBIGLER *et al.* 1995).

DESKINS *et al.* (2010) demonstraram que o TiO_2 pode ter características redutoras, as quais estão relacionadas com os defeitos do cristal e, de acordo com os autores, moléculas mais eletronegativas que o TiO_2 podem receber elétrons. Segundo LINSEBIGLER *et al.* (1995) a presença de cátions de titânio reduzidos, como Ti^{3+} , pode levar à redução de espécies orgânicas por meio da abstração do oxigênio, assim transformando aldeídos em olefinas, por exemplo. Desta forma, os defeitos desempenham um papel importante na degradação redutiva mediada por TiO_2 , e tal mecanismo de redução direta pelas espécies de titânio reduzidas deve prevalecer na ausência de O_2 em relação à sua presença, uma vez que o mesmo é um sequestrante poderoso de elétron (DESKINS *et al.* 2010).

2.2.3 Radical hidroxila

Usualmente se considera que o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) é a principal espécie responsável pela degradação de diversos substratos, proposta que é suportada pelo seu elevado potencial de redução ($E^0 = 2,80 \text{ V}$) e pelas altas taxas de velocidades de reação com diversas substâncias (MITROKA *et al.*, 2010). A sua formação é ainda discutida, porém há um consenso entre os pesquisadores de que esta espécie é gerada a partir do buraco, a qual pode migrar para a superfície do semicondutor, onde pode reagir com moléculas de água ou íon hidroxila, também adsorvidos, conforme ilustrado pelas Equações 3 e 4 (GAYA e ABDULLAH, 2008; PELIZZETTI e MINERO, 1993; ZIOLLI e JARDIM, 1998). Esta proposta é termodinamicamente favorecida, uma vez que o potencial padrão de redução também o é ($E^0 (\bullet\text{OH}/\text{OH}) = 1,90 \text{ V}$ e $E^0 (\bullet\text{OH} + \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}_{\text{aq}}) = 2,73 \text{ V}$, (WARDMAN, 1989)(SCHNEIDER *et al.*, 2014). YAMAKATA *et al.*(2003) demonstraram que na presença de água a

recombinação do elétron com o buraco é atrasada, sustentando a hipótese de que água reage com o buraco.

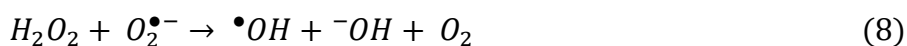


De acordo com os potenciais de redução do radical hidroxila citados acima, é de se esperar que a formação de $\bullet OH$ seja favorecida em meio básico, entretanto ZHANG e NOSAKA (2014) demonstraram que para TiO_2 anatase e P25 a formação do radical hidroxila é favorecida em meio ácido, enquanto para rutilo é favorecida em meio básico, devendo assim, as fases terem meios diferentes de formação de $\bullet OH$. De acordo com NOSAKA e NOSAKA (2016) a formação de $\bullet OH$ se dá de forma distinta no TiO_2 anatase e no rutilo, sendo inclusive possível a formação de $\bullet OH$ móvel na fase anatase com difusibilidade em água de 7,5 μm enquanto que no rutilo apenas é formado $\bullet OH$ superficial (KIM *et al.*, 2014). Ainda, BREZOVA *et al.* (1994) acreditam que no TiO_2 P25 o $\bullet OH$ se difunde para a solução. Estudos anteriores sugerem que a difusão deste radical para a solução é de, no máximo, 100 Å (TURCHI e OLLIS, 1990). BREDOW e JUG (1995) julgam que a dessorção do radical hidroxila possui uma barreira de potencial muito grande, assim o radical formado na superfície do TiO_2 não deve participar de reações no *bulk* da solução.

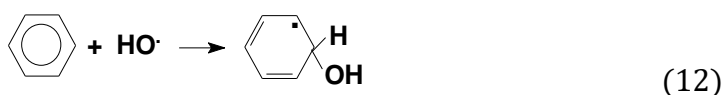
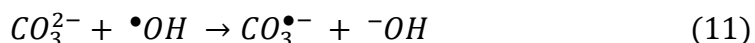
Além disto, CHO *et al.* (2005) sugerem que substratos diferentes podem reagir com o radical hidroxila no *bulk* ou na superfície. Ademais, o potencial do radical hidroxila pode variar de acordo com o pH, em pH 7 E ($\bullet OH + H^+ / H_2O_{aq}$) é de aproximadamente 2,2 V, e em pH 0 E ($\bullet OH + H^+ / H_2O_{aq}$) aproximadamente 2,8 V (WARDMAN, 1989), o que poderia explicar também diferentes reatividades em relação a variação de pH.

Outras formas de produção do radical hidroxila são possíveis, como a partir da reação com o oxigênio da estrutura do TiO_2 em meio ácido (Equação 5, SCHNEIDER *et al.*, 2014) ou em reações envolvendo substâncias sequestrantes de elétrons (GAYA e ABDULLAH, 2008). Assim, o oxigênio molecular apresenta uma elevada capacidade de sequestrar elétrons, devido a eletronegatividade, o que leva a formação de íon radical superóxido ($O_2^{\bullet -}$), radical hidroperoxila (HO_2^{\bullet}) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Equação 6, SCHNEIDER *et al.*, 2014). Uma vez formado, o peróxido de hidrogênio pode formar radical hidroxila por três vias diferentes,

podendo ser a reação com elétrons da banda de condução (Equação 7), ou com radical superóxido (Equação 8) e ainda a decomposição da molécula pela radiação (Equação 9). O radical hidroxila formado por essas três vias pode ter propriedades diferentes do radical formado na superfície do TiO_2 , como potencial de oxidação e ainda estar presente em tempos posteriores de reação.



O mecanismo de degradação mais aceito é fundamentado na reação do substrato com radical hidroxila, principalmente devido ao alto poder oxidativo deste radical. As reações mediadas por $\bullet\text{OH}$ ocorrem principalmente por três mecanismos (KUNZ *et al.*, 2002): i) Abstração de hidrogênio em compostos orgânicos saturados (Equação 10), ii) Transferência eletrônica em compostos inorgânicos neutros ou carregados (Equação 11), iii) Adição radicalar em moléculas aromáticas (Equação 12). Pode se assumir ainda um caráter eletrofílico do $\bullet\text{OH}$, como indicado por alguns estudos (MARUSAWA *et al.*, 2002), uma vez que o mesmo tem um elétron desemparelhado em um orbital não ligante.



No entanto, estudos recentes argumentam que, em função da sua baixa estabilidade, o radical hidroxila não deve ser a única espécie responsável pela oxidação dos compostos. YANG *et al.* (2006) constataram que os corantes em seu estudo não são degradados pelo radical hidroxila, ou o mesmo tem pouca influência. RODRÍGUEZ *et al.* (2015) demonstram que a ofloxacina não é degradada via $\bullet\text{OH}$.

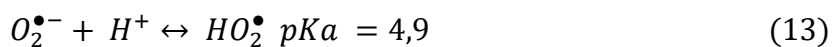
E de acordo com MAURINO *et al.* (2016) a melamina é degradada diretamente pelo buraco, sem sofrer influência do radical $\bullet\text{OH}$.

Em processos sensibilizados, por exemplo, nos quais não há formação de h^+ nem de $\bullet\text{OH}$, a influência destes oxidantes na degradação do substrato pode ser desconsiderada. Nestes casos, estima-se que o processo de degradação seja mediado por formas ativas de oxigênio, como $\text{O}_2^{\bullet-}$ e $^1\text{O}_2$, que surgem a partir do sequestro de elétrons pelo oxigênio molecular e por transferência de energia (XIAO *et al.*, 2016).

Trabalhos mais antigos já vinham demonstrando a influência de outras espécies ativas nos processos de fotocatalise. LU *et al.* (1995) e WONG *et al.* (1995) observaram a relevância de O_2 na degradação de seus substratos, o que em princípio parece incoerente uma vez que nem o buraco, o elétron ou radical hidroxila precisam de O_2 para serem gerados. Ainda, ZHANG *et al.* (2009) não observaram degradação em processos de fotocatalise aplicados na presença de um poderoso sequestrante de elétrons (Cr (VI), N_2).

2.2.4 Íon Radical Superóxido

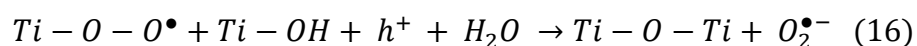
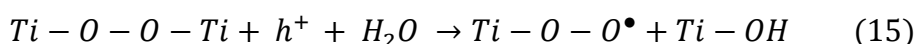
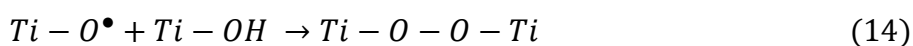
O íon radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) é uma das espécies ativas teoricamente produzidas na fotocatalise heterogênea e pode ser formado por diversos meios. O $\text{O}_2^{\bullet-}$ vem sendo mencionado como responsável na degradação ou por participar na degradação de diversos compostos, principalmente nos processos sensibilizados, uma vez que nestes processos, juntamente com o oxigênio singlete, devem ser as principais espécies ativas formadas (PELAEZ *et al.*, 2016). O íon radical superóxido está em equilíbrio com o radical hidroperoxila (HO_2^\bullet), de acordo com a equação 13. Ambas as espécies possuem potencial de redução relativamente alto ($\text{O}_2^{\bullet-}$ $E = 0,95$ V e $\text{HO}_2^\bullet = 1,48$ V, WARDMAN, 1989), assim, sendo capazes de oxidar diversas substâncias.



No processo de fotocatalise é documentado que sua formação é devido à transferência de elétron da BC do semicondutor para o oxigênio molecular, como demonstrado na primeira parte da equação 5. Especula-se ainda que a maior

atividade do TiO_2 em relação a outros semicondutores seja devido à maior facilidade em injetar elétron no O_2 , levando assim a uma formação de $\text{O}_2^{\bullet-}$ mais efetiva e ainda deixando o buraco do semicondutor mais disponível (OHTANI, 2008).

De acordo com DESKINS *et al.* (2010) a adsorção de O_2 no TiO_2 se dá de forma eficiente, devido a diferença na eletronegatividade. Além disto, uma vez que o O_2 se liga aos defeitos na estrutura do TiO_2 a adsorção é proporcional ao número de defeitos. Ainda, como O_2 é mais eletronegativo que a superfície de TiO_2 deve haver transferência de elétrons do TiO_2 para o O_2 . Por outro lado, NOSAKA e NOSAKA (2016) sugerem a existência de outra rota de formação do radical, sem a necessidade do O_2 , conforme descrito nas equações 14 – 16. HIRAKAWA *et al.* (2007) propõem, em seu estudo, que o $\text{O}_2^{\bullet-}$ formado na fase rutilo é mais estável, isso porque é formado principalmente pela abstração de elétrons pelo O_2 , enquanto que na forma anatase é preferencialmente formado H_2O_2 .



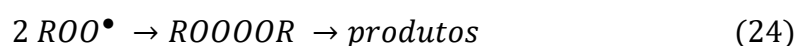
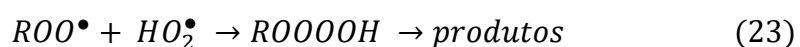
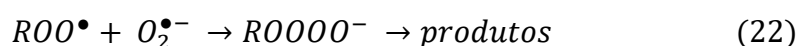
Apesar de não haver consenso quanto ao tempo de meia-vida do $\text{O}_2^{\bullet-}$ estima-se que este deve ser maior que o do OH^{\bullet} . ISHIBASHI *et al.* (1998) observaram a formação de duas espécies ativas por quimiluminescência, em pH 10,0, utilizando um filme de TiO_2 . A primeira com tempo de meia-vida de 3 s e a segunda com tempo de meia-vida de 50 s, o qual foi atribuído ao $\text{O}_2^{\bullet-}$. Ainda de acordo com os autores, na ausência de substrato o superóxido é desativado pela reação com o buraco, uma vez que não possui grande mobilidade se formado na superfície do semicondutor. NOSAKA *et al.* (2002), constataram tempo de meia-vida de 200 s para o $\text{O}_2^{\bullet-}$, em pH 11, além disto, conforme os autores a quantidade de HO^{\bullet} formado em uma suspensão de TiO_2 P25 é cerca de 1/10 da concentração de $\text{O}_2^{\bullet-}$. Por outro lado, de acordo com HAYYAN *et al.* (2016) o $\text{O}_2^{\bullet-}$ em água é solvatado sofrendo desproporcionamento espontâneo, sendo, porém, mais estável em pH elevados.

Conforme descrito por HAYYAN *et al.* (2016) os principais mecanismos de reação do $\text{O}_2^{\bullet-}$ são a abstração de um próton (Equação 17), transferência de elétrons (Equação 18), substituição nucleofílica (Equação 19) e desproporcionamento (Equação 20), o que leva a formação de peróxido de

hidrogênio, outra espécie ativa no meio, que também tem potencial suficiente para oxidar diversas espécies. XIAO *et al.* (2016) constataram que o íon radical superóxido pode tanto reagir como nucleófilo ou eletrófilo, dependendo da posição dos orbitais de fronteira da molécula em relação aos orbitais do $O_2^{\bullet-}$.



Baseado nas equações acima e de acordo com o artigo de revisão de HAYYAN *et al.* (2016) o íon radical superóxido pode desprotonar ácidos fracos e, servir como agente redutor tanto de compostos inorgânicos como orgânicos e, devido a apresentar características básicas, pode atuar também em reações de substituição nucleofílica. Segundo ZIOLLI e JARDIM (1998), o $O_2^{\bullet-}$ leva a formação de superóxidos durante o processo de degradação (Equações 21 - 24), e poderia atuar em etapas subsequentes do mecanismo.

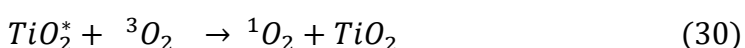
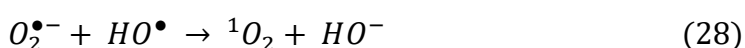
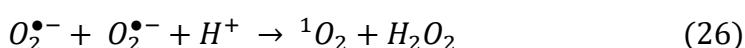


2.2.5 Oxigênio Singlete

Diversos estudos indicam a formação de oxigênio singlete (1O_2) na fotocatalise heterogênea, e apesar de ter o menor potencial de redução (0,65 V WARDMAN, 1989) das espécies ativas formadas no meio e tempo de meia-vida curto (2 μ s em H_2O/TiO_2 , NOSAKA *et al.*, 2004), não deve ser negligenciado uma vez que a terapia fotodinâmica é baseada na formação de tal espécie. O oxigênio singlete pode ser responsável pela degradação de vários compostos orgânicos e, de acordo com alguns estudos pode atuar como iniciador do processo de fotocatalise (DAIMON *et al.*, 2008; GUO *et al.*, 2015; KIM *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2009).

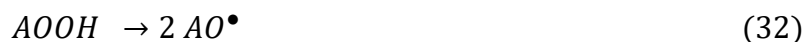
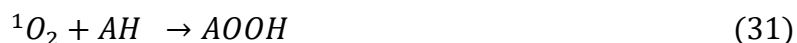
O oxigênio molecular no seu estado fundamental é tripleto ($^3\text{O}_2$), ou seja, possui os elétrons desemparelhados em dois orbitais π^* . O seu primeiro estado excitado corresponde ao estado singleto, que por sua vez possui um par de elétrons emparelhado, como representado no diagrama de orbitais moleculares (FIGURA 5), tornando-o mais instável. Existem duas formas de oxigênio singleto, a primeira onde os elétrons estão no mesmo orbital ($^1\Delta_g$) e a segunda forma onde os elétrons estão em orbitais diferentes ($^1\Sigma_g^+$), esta última é a menos estável, desta forma, quando se trata de oxigênio singleto admite-se a espécie $^1\Delta_g$ (SCHWEITZER e SCHMIDT, 2003).

A formação do $^1\text{O}_2$ no processo de fotocatalise é proposta a partir do $\text{O}_2^{\bullet-}$, através da sua reação com o buraco (Equação 25), do seu desproporcionamento (Equação 26, 27), da sua reação com HO^\bullet (Equação 28), da sua reação com H_2O_2 (Equação 29), ou a partir da transferência de energia do semiconductor excitado para o oxigênio tripleto (Equação 30), ou ainda da transferência de energia de um substrato excitado, denominado sensibilizador como exemplo os corantes (DAIMON *et al.*, 2008; FUJISHIMA *et al.*, 2008; GUO *et al.*, 2015; HUANG *et al.*, 2014; KONAKA *et al.*, 1999; SCHWEITZER e SCHMIDT, 2003; ZHANG *et al.*, 2009).



O oxigênio singleto reage como um eletrófilo, pois possui orbital π^* vazio (AKTINS e SHRIVER, 2008) e leva a formação de peróxidos (Equações 31 - 35, ZIOLLI e JARDIM, 1998). Ainda, de acordo com NOSAKA *et al.* (2004) o $^1\text{O}_2$ estaria envolvido nas primeiras etapas do processo de fotocatalise. GLIGOROVSKI *et al.* (2015), por sua vez, sugerem ainda que o O_2 pode atuar sequestrando elétrons ressonantes, formados pelo ataque do radical hidroxila, o que leva a estabilização do produto. Considerando os potenciais de redução de $^3\text{O}_2$ e $^1\text{O}_2$, pode-se esperar que o $^1\text{O}_2$ possa atuar da mesma forma ($E(^3\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}) = -0,33 \text{ V}$ e $E(^1\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}) = 0,65 \text{ V}$,

WARDMAN, 1989). Além disto, em seu resumo, HAYYAN *et al.* (2016) cita a reação do $^1\text{O}_2$ com diversas espécies, levando à formação de um cátion e $\text{O}_2^{\bullet-}$.

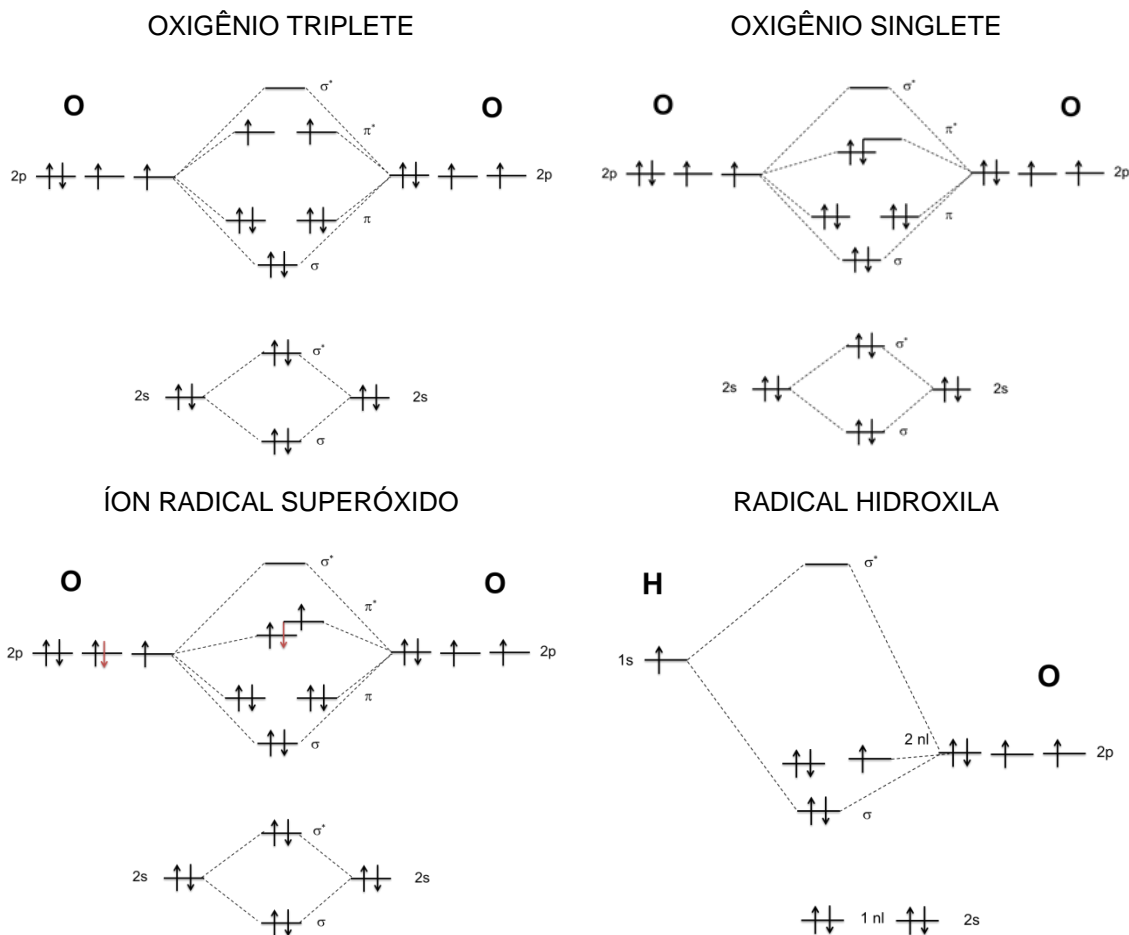


2.2.6 Considerações sobre a reatividade das espécies ativas de oxigênio

No processo de oxidação, as espécies ativas devem receber um elétron da molécula com a qual estão reagindo. Para que esta via reacional seja viável, o agente oxidante deve ter orbitais não ocupados (LUMO, do inglês lowest unoccupied molecular orbital) ou semipreenchidos (SOMO, do inglês singly occupied molecular orbital) de menor energia em relação ao orbital preenchido da molécula que reage (HOMO, do inglês highest occupied molecular orbital). Nesse sentido, será mais reativa a espécie que tiver orbitais LUMO ou SOMO de menor energia. (BINKLEY e BINKLEY, 2013; CLAYDEN *et al.*, 2012).

Levando-se em consideração os potenciais de redução das espécies ativas de oxigênio, tem-se a seguinte ordem de reatividade: $\bullet\text{OH} > \text{O}_2^{\bullet-} > ^1\text{O}_2 > ^3\text{O}_2$, assim espera-se que os orbitais que participam da reação tenham a ordem inversa de nível energético. Deste modo, este item busca fazer algumas considerações a respeito dos orbitais das espécies ativas de oxigênio formadas durante o processo de fotocatalise, os quais são representados na FIGURA 5. É importante mencionar que para uma real comparação entre as energias dos orbitais uma simulação computacional deveria ser feita ou então medidas das energias.

FIGURA 5. DIAGRAMA DE ORBITAIS MOLECULARES DE ESPÉCIES ATIVAS DE OXIGÊNIO



FONTE: Autora (2017)

Primeiramente, o oxigênio triplete possui dois elétrons desemparelhados em dois orbitais antiligantes degenerados, dois SOMOs, devido a sua configuração eletrônica 3O_2 possui restrição de spin, assim é ineficiente na oxidação de moléculas orgânicas, mas pode reagir com outros radicais pela transferência de um elétron (KRUMOVA e COSA, 2016). Já o oxigênio singlete tem os elétrons emparelhados em um orbital (HOMO), assim a restrição de spin é removida (KRUMOVA e COSA, 2016). Para ser emparelhado no mesmo orbital deve ser termodinamicamente favorável, ou seja, o orbital ocupado pelos dois elétrons (HOMO) deve estar em um nível de menor energia. Assim, os orbitais π^* do oxigênio singlete não devem estar degenerados, e sim formando um HOMO e um LUMO (SMALL *et al.*, 2015), de menor energia em relação ao dos orbitais SOMO do 3O_2 . Desta forma, receber um elétron no LUMO do 1O_2 é favorável em relação ao SOMO do 3O_2 , uma vez que o LUMO deve possuir energia mais baixa que o SOMO, tornando o 1O_2 mais reativo

em relação ao $^3\text{O}_2$ ($E^0 (\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}) = -0,33 \text{ V}$, $E^0 (^1\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}) = 0,65 \text{ V}$, WARDMAN, 1989). De acordo com NAZMUTDINOV *et al.*, (2013) tal diferença no potencial de redução se deve a repulsão Coulômbica ser maior no $^3\text{O}_2$, uma vez que os elétrons entram em um orbital semipreenchido. Ainda, de acordo com autores a ligação O-O da molécula de $^1\text{O}_2$ é mais facilmente quebrada.

No caso do $\text{O}_2^{\bullet-}$ o orbital que deve participar da reação é o orbital SOMO. Os orbitais π^* devem ser também não degenerados. Assim, o SOMO do $\text{O}_2^{\bullet-}$ deve ter menor energia em relação ao LUMO do $^1\text{O}_2$ e por isso o $\text{O}_2^{\bullet-}$ possui caráter mais oxidante que $^1\text{O}_2$ ($E^0 \text{O}_2^{\bullet-}, \text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}_2 = 0,95 \text{ V}$, WARDMAN, 1989). Por ser uma espécie carregada, o $\text{O}_2^{\bullet-}$ tem limitada reatividade com espécies ricas em elétron, por outro lado pode ser protonado levando a formação de HO_2^{\bullet} que é forma mais reativa ($\text{HO}_2^{\bullet}, \text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}_2 = 1,4 \text{ V}$, WARDMAN, 1989) (KRUMOVA e COSA, 2016), devido à distribuição eletrônica entre os dois oxigênios ser desigual (VILLAMENA, 2016). Ainda, o $\text{O}_2^{\bullet-}$ pode reagir também nucleofilicamente, diferentemente das demais espécies reativas, uma vez que possui um elétron desemparelhado em um orbital de energia mais alta.

Os orbitais que participam da reação das espécies discutidas até agora são orbitais antiligantes, já no caso do $^{\bullet}\text{OH}$, o orbital que recebe o elétron é um orbital SOMO não ligante do oxigênio, assim está em um nível de energia bastante inferior aos demais. Ainda, devido à alta eletronegatividade do oxigênio os orbitais ligantes dessas espécies são bastante estabilizados, o que explica a grande reatividade do radical hidroxila frente a diversos compostos (BUXTON *et al.*, 1988). De acordo com MITROKA *et al.* (2010) a reatividade do $^{\bullet}\text{OH}$ é controlada pela sua difusibilidade, uma vez que é muito reativo, em solventes onde sua difusibilidade é maior deve ter maior facilidade de reagir com as demais espécies.

2.3 ESTRATÉGIAS PARA O ESTUDO DO MECANISMO DE DEGRADAÇÃO

A grande maioria dos trabalhos que tratam sobre fotocatalise heterogênea atribuem a elevada eficiência de degradação ao radical hidroxila, uma vez que este possui elevado potencial para oxidação. Entretanto, como demonstrado nas seções anteriores, são formadas diversas espécies ativas no processo fotocatalítico, as quais podem levar à degradação ou participar dela. Em função destas contradições, muitos autores sugerem um mecanismo combinado, tanto em relação à competição

do buraco e do radical hidroxila, como à contribuição de mais de uma espécie ativa na degradação, geralmente sustentada por experimentos com sequestrantes (CHO *et al.*, 2005; MAURINO *et al.*, 2016; RODRÍGUEZ *et al.*, 2015).

As espécies ativas de oxigênio que surgem durante a fotocatalise possuem características diferenciadas, incluindo os valores de potencial de oxidação/redução, vias preferenciais de reação e difusibilidade no meio (FUJISHIMA *et al.*, 2000; GLIGOROVSKI *et al.*, 2015; HAYYAN *et al.*, 2016). Ademais há relatos na literatura demonstrando que a formação dos radicais pode depender da fase do semicondutor (SONG *et al.*, 2017), o mecanismo pelo qual um substrato é degradado pode depender da fase em que está adsorvido (TACHIKAWA *et al.*, 2011), de como o substrato esta adsorvido (MENDIVE *et al.*, 2015), ou ainda da natureza do substrato em questão (HUANG *et al.*, 2015), corroborando a hipótese de que o mecanismo de degradação por fotocatalise heterogênea está muito além da simples degradação pelo ataque do radical hidroxila.

O mecanismo indireto, ataque de radical hidroxila, foi inicialmente sustentado pela identificação de formas hidroxiladas e poli-hidroxiladas que surgem durante a degradação de vários tipos de substratos. Entretanto, a identificação de produtos como argumento para apoiar o mecanismo de degradação não é sempre aconselhável, já que o mecanismo é complexo e os subprodutos podem ser formados por diversas vias. Desta forma, uma nova tendência nos estudos fotocatalíticos é a identificação de espécies radicalares e o emprego de espécies sequestrantes, para melhor entender tanto o mecanismo de degradação como as etapas do processo.

2.3.1 Agentes Sequestrantes

Objetivando determinar a contribuição de cada uma das espécies ativas que surgem durante a aplicação de um processo fotocatalítico é possível utilizar agentes sequestrantes, os quais devem apresentar certa seletividade, reagir de forma rápida e formar produtos estáveis com as formas radicalares ativas. O uso de sequestrantes vem sendo largamente relado nos estudos visando avaliar a participação das espécies ativas em diferentes semicondutores, o que representa um grande avanço, uma vez que vêm sendo demonstrados resultados interessantes, como os discutidos anteriormente, em relação a reatividade de diferentes substratos

frente às espécies ativas. Por outro lado, uma pequena parte dos estudos põe em dúvida a seletividade dos sequestrantes.

O uso de sequestrantes de elétrons, como o PO_4^{2-} (BRAME *et al.*, 2014), Cr (VI), N_2 (ZHANG *et al.*, 2009), $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e BrO_3^- (ZENG *et al.*, 2015), permite verificar a participação do próprio elétron na degradação redutiva ou do íon radical superóxido, que é formado pelo sequestro do e^-_{BC} pelo O_2 , assim como a contribuição do buraco na oxidação das espécies do meio, pois, de acordo com a literatura, a maior parte das espécies radicalares é formada pelo sequestro de elétrons pela molécula de oxigênio, com exceção do $\bullet\text{OH}$ que pode ser formado no buraco.

Para o sequestro de buracos são geralmente propostas substâncias doadoras de elétrons, como o ácido fórmico (CHEN *et al.*, 2015). Entretanto, a maioria das substâncias sequestrantes de buracos também podem sequestrar $\bullet\text{OH}$, como $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ (YAN *et al.*, 2013), iodeto (JI *et al.*, 2013; RODRÍGUEZ *et al.*, 2015), oxalato e iso-propanol (CZILI e HORVA, 2008; JO e NATARAJAN, 2015; RODRÍGUEZ *et al.*, 2015). Dentre estes, oxalato apresenta a menor constante cinética de reação com o $\bullet\text{OH}$ ($k_{\text{HO}\bullet} = 1,5 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ERSHOV *et al.*, 2008), o que o torna uma boa alternativa.

Álcoois são muito utilizados no sequestro de radical hidroxila, pois possuem constantes de velocidade com radical hidroxila da ordem de $10^8\text{-}10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ (ALAM, *et al.*, 2003). Com este objetivo é possível o uso de metanol e iso-propanol (JO e NATARAJAN, 2015; ZENG *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2009) e terc-butanol (CHEN *et al.*, 2015; RODRÍGUEZ *et al.*, 2015). Dentre os álcoois, o terc-butanol parece ser mais adequado, já que não deve reagir com o buraco devido ao impedimento estérico (RODRÍGUEZ *et al.*, 2015). Além disto, é proposto o uso de ânions inorgânicos como SCN^- , I^- e Br^- como sequestrantes de radical hidroxila (ZHANG e NOSAKA, 2015). ANDREOZZI (1999) sugerem HCO_3^- e CO_3^{2-} como sequestrantes de $\bullet\text{OH}$, pois levam à formação de espécies menos reativas ($\text{CO}_3^{\bullet-}$).

As espécies reativas, $\text{O}_2^{\bullet-}$ e H_2O_2 , formadas durante o processo fotocatalítico também são formadas nos sistemas biológicos, onde possuem espécies sequestrantes bastante específicas, como as enzimas superóxido dismutase (SOD) e catalase, respectivamente. Assim, em função desta especificidade, estas espécies enzimáticas também têm sido utilizadas nos estudos fotocatalíticos (FOTIOU *et al.*, 2016; PELAEZ *et al.*, 2016; SONG *et al.*, 2017). A constante de reação entre SOD e $\text{O}_2^{\bullet-}$ é da ordem de 10^9 , variando de acordo com pH (Klug, *et al.*, 1972).

São propostas ainda como sequestrantes de $O_2^{\bullet-}$ a p-benzoquinona (JO e NATARAJAN, 2015; RODRÍGUEZ *et al.*, 2015; YAN *et al.*, 2013) e tiron (1,2-dihidroxibenzeno, 3-5-disulfonato de sódio) (RODRÍGUEZ *et al.*, 2015). Apesar de reagirem de forma relativamente rápida com $O_2^{\bullet-}$ (p-benzoquinona $k = 9 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, SIMIC e HAYON, 1973 e tiron $k = 5 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, GREENSTOCK e MILLER, 1975) podem também reagir com OH^\bullet (RODRÍGUEZ *et al.*, 2015). Outros estudos ainda sugerem que quinonas podem ser reduzidas levando a formação de um radical semiquinona (MALATO *et al.*, 2009). Tais constatações indicam a SOD como uma boa alternativa para o sequestro de $O_2^{\bullet-}$.

Para o oxigênio singlete é proposto o uso de NaN_3 como agente sequestrante (RODRÍGUEZ *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2009). Entretanto, sua alta reatividade pode dificultar avaliar a contribuição do 1O_2 . Desta forma, estratégias devem ser abordadas levando em consideração as constantes de velocidade de modo a obter um resultado mais confiável para a avaliação da contribuição de cada espécie na degradação e assim um melhor entendimento do mecanismo.

2.3.2 Investigação de formas radicalares por EPR

As mais diversas técnicas são relatadas para a identificação das espécies ativas formadas durante a fotocatalise heterogênea, como cromatografia, espectroscopia UV-vis e técnicas eletroquímicas e de fluorescência (CHEN e JAFVERT, 2010; GUALANDI e TONELLI, 2013; GUO *et al.*, 2015; ZHANG e NOSAKA, 2015). Esses estudos buscam principalmente o menor custo e a utilização de equipamentos mais facilmente disponíveis. Entretanto, em geral apresentam baixa seletividade dificultando a identificação apropriada das espécies de interesse.

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) é uma das técnicas mais indicadas para a determinação de espécies radicalares, sendo largamente utilizada em estudos biológicos e ainda em estudos dos processos de oxidação avançada. A técnica de EPR se caracteriza pela análise de substâncias paramagnéticas, mostrando-se apropriada para as formas radicalares que surgem no processo de fotocatalise heterogênea, usualmente oferecendo baixos limites de detecção (10^{-7} a $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$), elevada seletividade e, portanto, análise simultânea de diferentes radicais (HAWKINS e DAVIES, 2014). A técnica é baseada na diferença

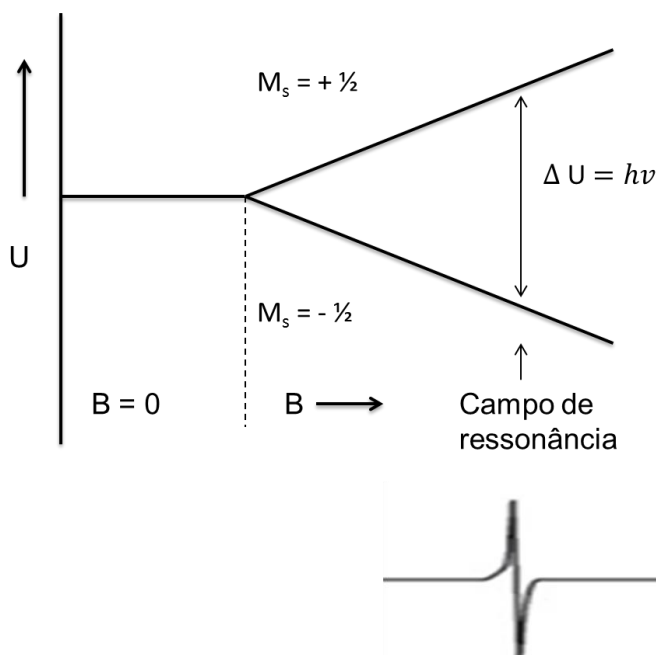
de energia entre as duas possíveis orientações do momento magnético do spin do elétron ($M = -\frac{1}{2}$ e $M = +\frac{1}{2}$), quando colocado em um campo magnético externo.

Quando na ausência de campo magnético ($B = 0$) todos os estados de energia são equivalentes (degenerados) e todos os estados de spin devem ser igualmente ocupados (PAVIA *et al.*, 2012), ou seja, considerando-se uma partícula com spin $\frac{1}{2}$, existem dois estados possíveis: $M_s = +\frac{1}{2}$ e $M_s = -\frac{1}{2}$, quando na ausência de campo magnético ambos os estados devem ser igualmente ocupados. Ao aplicar-se um campo magnético (B) a partícula sendo paramagnética deve interagir com o campo, levando a orientação dos spins, na direção do campo ou contrária a ele, quebrando a degenerescência. O estado de spin alinhado ao campo terá energia menor, mais estável, enquanto que o spin contrário ao campo terá maior energia (PAVIA *et al.*, 2012). Ao intensificar o campo magnético aplicado (B) aumenta-se a separação entre os dois níveis, aumentando assim a população no estado mais estável, o que por sua vez implica na maior intensidade do sinal. A ressonância acontece quando o fóton incidido tiver energia igual à energia de separação entre os dois níveis, sendo assim absorvido para permitir a transição dos elétrons com momento magnético do spin $-\frac{1}{2}$ para $+\frac{1}{2}$, como ilustrado na FIGURA 6 (WEIL e BOLTON, 2006). Desta forma, a energia absorvida é de frequência específica e depende do tipo de espécie paramagnética, podendo ser descrita pela equação 36 (HAWKINS e DAVIES, 2014).

$$h\nu = g\beta B \quad (36)$$

Onde: h = constante de Planck, ν = frequência, g = é a razão entre o momento magnético dipolar e o momento magnético angular, e depende da natureza de cada espécie, sendo o fator g do elétron livre 2,0023, β = magnéton de Bohr e B = campo magnético aplicado.

FIGURA 6. ESQUEMA DOS NÍVEIS DE ENERGIA PARA UM ELÉTRON LIVRE EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO E ABSORÇÃO NO EPR

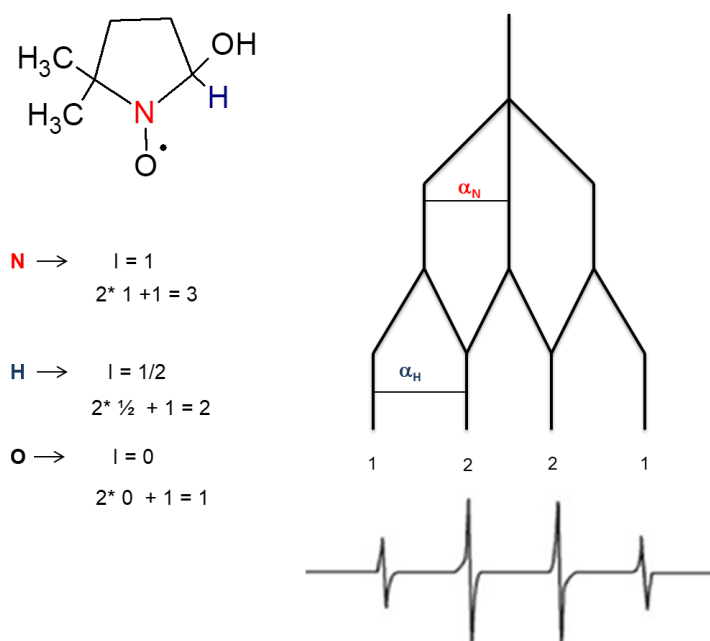


ADAPTADO: WEIL E BOLTON (2006)

O fator g pode ser alterado pela presença de espécies retiradoras ou doadoras de elétrons nas vizinhanças. Como ressaltado por WEIL e BOLTON (2006), para um elétron é observado apenas uma linha no espectro, as linhas características observadas no EPR são devido às interações entre o elétron por meio do seu momento magnético e os spins nucleares do átomo com o elétron desemparelhado e dos átomos vizinhos, chamado de acoplamento hiperfino. Átomos vizinhos com momento de spin nuclear (I) diferente de 0 levam a desdobramentos nas linhas do sinal do elétron, por exemplo, se vizinho a um elétron tem um átomo com $I = \frac{1}{2}$, existem dois estados possíveis de $M_I = + \frac{1}{2}$ e $M_I = - \frac{1}{2}$, ou seja, para cada estado possível do elétron existem dois estados possíveis para o núcleo do átomo vizinho, resultando em estados adicionais de energia. Para este sistema esperar-se-ia observar quatro linhas, entretanto, as transições com mudança simultânea de spin do elétron e do núcleo são pouco intensas, assim são observadas apenas 2 linhas (WEIL e BOLTON, 2006). A FIGURA 7 demonstra uma representação da formação do sinal do acoplamento hiperfino, por meio do gráfico de barras. No radical DMPO-OH, por exemplo, o elétron está no oxigênio ligado ao nitrogênio, assim ele interage com o núcleo do nitrogênio, que possui $I = 1$, sendo

assim possível três estados: $M_I = +1$, $M_I = 0$ e $M_I = -1$, o que leva ao desdobramento do sinal na forma de tripleto, com constante de acoplamento hiperfino, mostrado na FIGURA 7 em vermelho. Este elétron interage também com o núcleo do hidrogênio, $I = \frac{1}{2}$ ($M_I = +\frac{1}{2}$ e $M_I = -\frac{1}{2}$), levando a um segundo desdobramento na forma de duplete. Neste caso, as constantes de acoplamento são iguais, o que faz com que os sinais do meio coincidam, formando um sinal com intensidade 2.

FIGURA 7. REPRESENTAÇÃO DE ACOPLAMENTOS HIPERFINOS PELO GRÁFICO DE BARRAS QUE LEVAM A FORMAÇÃO DO SINAL DE DMPO-OH



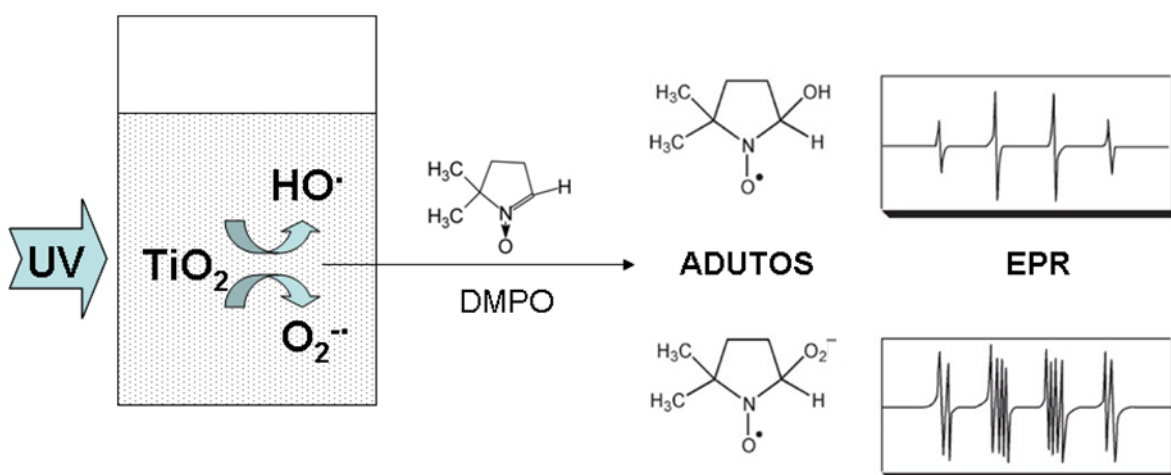
FONTE: Autora (2017)

A técnica de EPR possui os mesmos princípios que a ressonância magnética nuclear (RMN), desta forma diversas analogias podem ser feitas, porém algumas diferenças devem ser consideradas. A análise por RMN se baseia na interação entre os núcleos de átomos distintos, enquanto por EPR se baseia na interação entre o elétron e o núcleo de um átomo. O espectro observado na RMN é devido às transições de energias dos spins do núcleo, enquanto na EPR é devido às transições de energia dos spins do elétron. Como o momento magnético do elétron é maior que o do próton, assim na EPR não há necessidade de se usar campo magnético alto como na RMN. As espécies analisadas por EPR precisam ser paramagnéticas, ou transformadas em paramagnéticas, assim o elétron desemparelhado acarreta em níveis distintos de energia, o que torna possível a

transição. Também a frequência utilizada em EPR é fixada, na ordem de micro-ondas, e o campo magnético é variável. Já na RMN o campo magnético aplicado é fixo e a frequência é variável, geralmente na ordem de radiofrequência, assim quando é atingida a frequência de ressonância, o spin do núcleo é alterado mostrando o sinal. (PAVIA *et al.*, 2012 e WEIL e BOLTON, 2006).

O curto tempo de meia-vida das espécies reativas de oxigênio ($^1\text{O}_2$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, HO^\bullet e HO_2^\bullet) dificulta a análise por EPR, o que praticamente obriga ao uso de capturadores. Essas substâncias são capazes de reagir com os radicais e com oxigênio singlete formando espécies radicalares mais persistentes, denominadas adutos (produtos de adição). Referidos capturadores são estruturas nitrogenadas contendo grupos nitroso ou nitrona (BAČIĆ *et al.*, 2008), que mostram propensão para capturar radicais. Na FIGURA 8 apresenta a ilustração de um capturador contendo o grupo nitrona, que permite a adição do radical ao carbono adjacente ao grupo nitroso e leva a um acoplamento pequeno (HAWKINS e DAVIES, 2014).

FIGURA 8. REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA IDENTIFICAÇÃO DE ESPÉCIES RADICALARES POR EPR



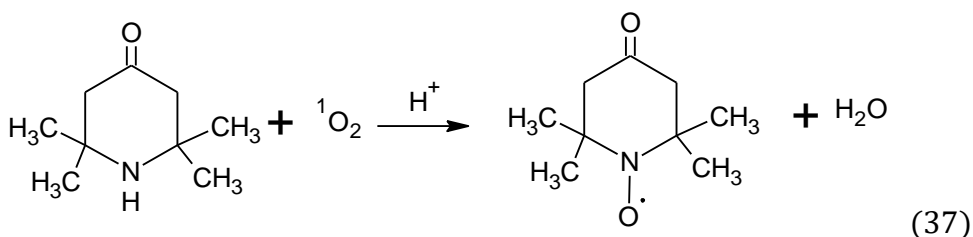
FONTE: Autora (2017)

Diversos capturadores são utilizados na detecção do radical hidroxila, incluindo DEPMPO (5-dietoxifosforil-5metil-1-pirrolina-N-óxido), EMPO (5-etoxicarbonil-5-metil-pirrolina-N-óxido) que é citado como a melhor opção na detecção de íon radical superóxido e também PBN (α -fenil-N-terc-butil nitrona) que

pode ser utilizado para a determinação de radical hidroxila e íon radical superóxido (BAČIĆ *et al.*, 2008; KONOVALOVA *et al.*, 2004).

Dentre os vários capturadores estudados o DMPO (5,5- dimetil-pirrolina-N-oxido) vem sendo exaustivamente empregado na determinação de HO• (DUFOUR *et al.*, 2015; MAKRIGIANNI *et al.*, 2015) e de O₂^{•-} (DIAZ-URIBE *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2009), principalmente devido a características como solubilidade tanto em solventes polares como apolares, baixa atividade fotoquímica e ampla janela de potencial (BARBIERIKOVÁ *et al.*, 2015). Apesar de muito utilizado, o DMPO apresenta algumas desvantagens, dentre as quais é possível salientar a transformação espontânea do aduto formado com o radical superóxido (DMPO-OOH) no aduto formado com o radical hidroxila (DMPO-OH) (BAČIĆ *et al.*, 2008) e possível reação com o buraco levando ao aduto DMPO-OH (GRELA *et al.*, 1996).

Para a determinação de oxigênio singlete são utilizadas substâncias com grupo piperidina, pois o oxigênio singlete tem a capacidade de oxidar o nitrogênio do grupo piperidina do capturador gerando uma espécie radicalar estável. Como TMP (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinol), que reage com oxigênio singlete levando a formação do aduto TMPN (Brame *et al.*, 2014; BREZOVÁ *et al.*, 2010; LIAO *et al.*, 2013) e TEMP (2,2,6,6-Tetrametil-4-Piperidona) que forma 4-oxo-TEMPO (4-oxo-2,2,6,6-Tetrametilpiperidina-1-oxil, NARDI *et al.*, 2014), de acordo com a equação 37. O uso de TEMP para a análise de oxigênio singlete é bastante relatado nos estudos fotocatalíticos, embora alguns inconvenientes quanto ao seu uso sejam citados, como a reação de um fotossensibilizador excitado originando o 4-oxo-TEMPO (NARDI *et al.*, 2014). Entretanto, de acordo com NARDI *et al.* (2014) a interferência de um sensibilizador pode ser antecipada por cálculos termodinâmicos simples e assim possibilitando a sua aplicação.



Outros estudos têm demonstrado a potencialidade da EPR para a detecção de buracos e elétrons capturados na própria estrutura do TiO_2 (DROSOS *et al.*, 2015; KONOVALOVA *et al.*, 2004; MAKRIGIANNI *et al.*, 2015). O que por sua vez permite verificar o tempo de meia-vida bem como o mecanismo de formação de tais entidades e ainda explicar a fotoatividade de catalisadores (HURUM *et al.*, 2003).

3 OBJETIVO

O presente trabalho objetiva avaliar o surgimento de espécies radicalares durante a degradação fotocatalítica de um substrato modelo (fenol), avaliando a sua influência no processo de degradação.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Estudar a degradação fotocatalítica do fenol em fase aquosa, investigando-se o efeito de parâmetros experimentais de relevância, incluindo-se: natureza da radiação (UV-C, UV-A), presença de oxigênio, sequestrantes e interferentes.

Estudar a degradação fotocatalítica do fenol em fase aquosa, investigando-se a geração de espécies ativas por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica.

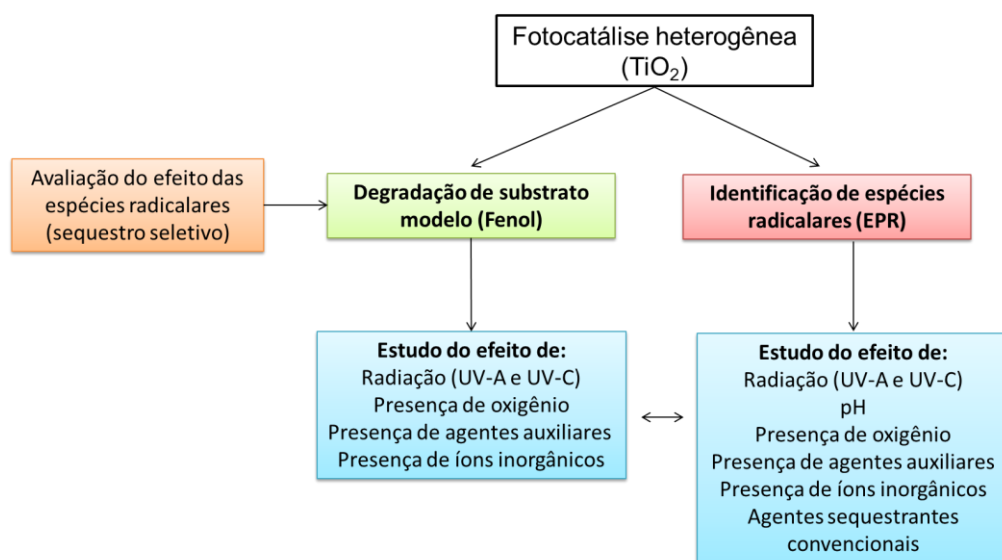
Estudar a degradação fotocatalítica do fenol em fase aquosa, investigando-se mecanismos de degradação associados às espécies radicalares previamente identificadas.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 ESTRATÉGIA DE TRABALHO

O trabalho pode ser dividido em duas etapas fundamentais, representadas no fluxograma apresentado na FIGURA 9. Em primeiro lugar o substrato modelo, fenol, foi submetido a estudos de degradação fotocatalítica estudando-se o efeito de diversas variáveis operacionais de relevância. A seguir, formas radicalares foram identificadas por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, utilizando-se agentes capturadores (DMPO e TEMP). Finalmente, o efeito das espécies ativas identificadas foi avaliado, recorrendo-se ao uso de agentes sequestrantes e de técnicas que permitam a identificação de subprodutos de reação.

FIGURA 9. FLUXOGRAMA REPRESENTATIVO DA ESTRATÉGIA DE TRABALHO



FONTE: Autora (2017)

4.2 REAGENTES E INSUMOS

O substrato modelo (fenol, Sigma-Aldrich, mínimo de 99% de pureza) foi utilizado em solução aquosa, em concentrações de 10 mg L⁻¹. Os principais subprodutos de degradação de fenol, hidroquinona e resorcinol (Synth) e p-benzoquinona (Merck), foram utilizados em grau analítico de pureza (mínimo de 98%).

O N-óxido 5,5-Dimetil-1-pirrolin (DMPO) empregado nos estudos de EPR foi adquirido da Santa Cruz Biotechnology e purificado com carvão ativado. A solução de trabalho foi preparada na concentração de 346 mmol L^{-1} em água ultrapura (resistividade de $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, Millipore-Simplicity UV). A 2,2,6,6-Tetrametil-4-Piperidona (TEMP) foi adquirido da Sigma-Aldrich, com pureza de 95 %. As soluções de TEMP foram preparadas em concentrações de aproximadamente 100 mmol L^{-1} em água ultrapura ausente de O_2 (purga com N_2 durante 15 min). Ambas soluções foram armazenadas a -18°C .

A superóxido dismutase (SOD) produzida a partir de eritrócito bovino (Cu/Zn-SOD) foi adquirida da Sigma-Aldrich ($6016 \text{ unidades mg}^{-1}$). A solução estoque de SOD foi preparada na concentração de $43.315,2 \text{ U L}^{-1}$ em tampão fosfato ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e pH 7,5 e armazenada a -20°C .

Processos de fotocatalise foram realizados com dióxido de titânio P25 da Degussa (80% anatase e 20% rutilo), com aproximadamente $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ de área superficial.

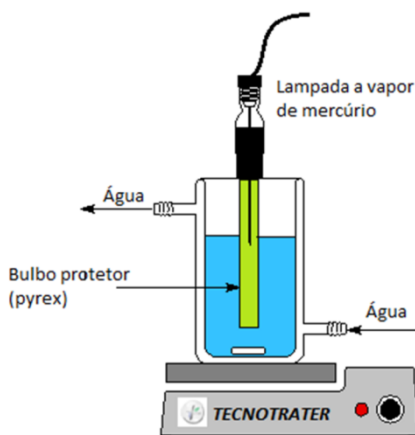
A acetonitrila utilizada nas determinações cromatográficas dos substratos em estudo foi de grau cromatográfico de pureza (JTBaker ou similar). A água utilizada no preparo das amostras e nas determinações cromatográficas foi de grau ultrapura.

Outros reagentes utilizados durante o trabalho (ácidos, bases e sais) foram adquiridos em grau analítico (P.A.).

4.3 TRATAMENTO FOTOQUÍMICO

Os processos de fotocatalise heterogênea foram aplicados em escala de bancada, utilizando-se reator de 250 mL de capacidade equipado com agitação magnética e sistema de refrigeração por água, conforme representação da FIGURA 10. A radiação foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo protetor), inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo (radiação UV-C) ou vidro Pyrex (radiação UV-A) (MARINHO *et al.*, 2013). Nas condições de trabalho (bulbo de vidro), a intensidade fotônica absorvida foi avaliada pelo método de actinometria do par ácido oxálico/uranila, verificando-se um valor de $2,05 \times 10^{-4} \text{ mol de fótons L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

FIGURA 10. REPRESENTAÇÃO DO REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA UTILIZADO



FONTE: (LIZ, 2013)

Nos processos de fotocatalise heterogênea, volumes de 200 mL de solução de fenol (10 mg L^{-1}) foram colocados no reator fotoquímico, adicionados de 50 mg de fotocatalisador (TiO_2 P25), mantidos sob agitação por 5 min, para adsorção preliminar, e irradiadas por tempos de até 120 min. Alíquotas foram coletadas em intervalos regulares, filtradas em membrana de acetato de celulose de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ e submetidas a análise.

Nos sistemas denominados “saturados” foi borbulhado oxigênio ou nitrogênio durante 15 min antes do início da fotocatalise. Nos sistemas denominados “em fluxo” borbulhado oxigênio ou nitrogênio previamente durante 15 min, mantendo-se a vazão de gás durante todo o processo de fotocatalise. Nos experimentos com sequestrantes ou interferentes os mesmos foram adicionados ao sistema em concentrações específicas, sem alterar as concentrações de fenol e TiO_2 .

4.3.1 Ajuste do perfil cinético

Os perfis cinéticos foram ajustados utilizando as equações de uma cinética de ordem zero (Equação 38), primeira ordem (Equação 39), segunda ordem (Equação 40) e em alguns casos de meia ordem (Equação 41), utilizando-se o programa Origin 9.0.

$$C = C_0 - kt \quad (38)$$

$$C = C_0 * e^{(-kt)} \quad (39)$$

$$C = C_0 / (1 + ktC_0) \quad (40)$$

$$C = \left(C_0^2 - \frac{kt}{2} \right)^2 \quad (41)$$

Onde:

C = concentração do substrato (mol L^{-1}), no tempo t,

C_0 = concentração inicial do substrato (mol L^{-1}),

k = constante de velocidade e

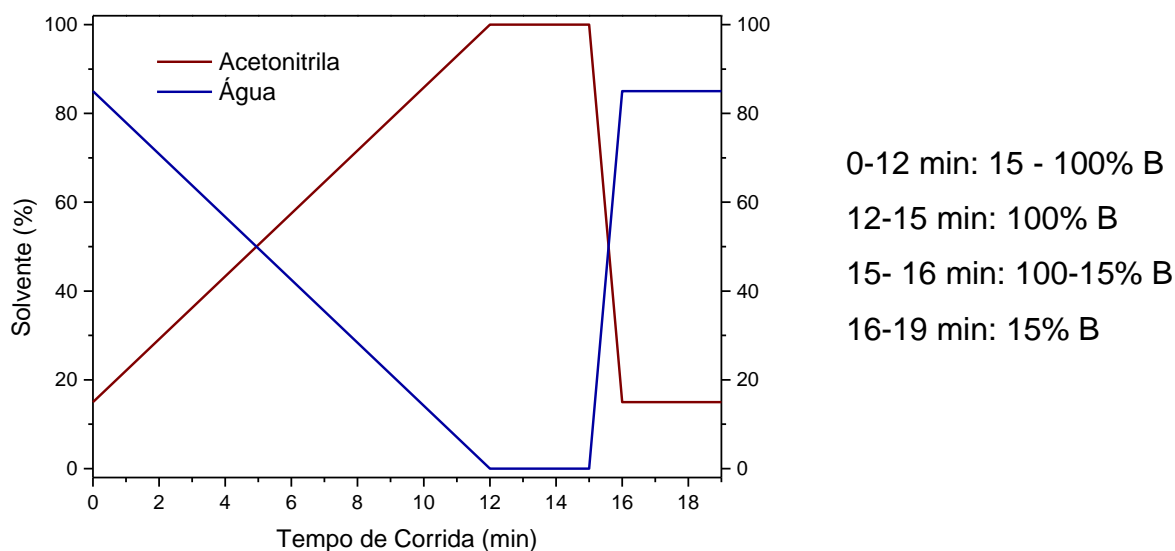
t = tempo de reação (s).

4.4 TÉCNICAS DE ANÁLISE

4.4.1 Determinação cromatográfica de fenol e subprodutos de degradação

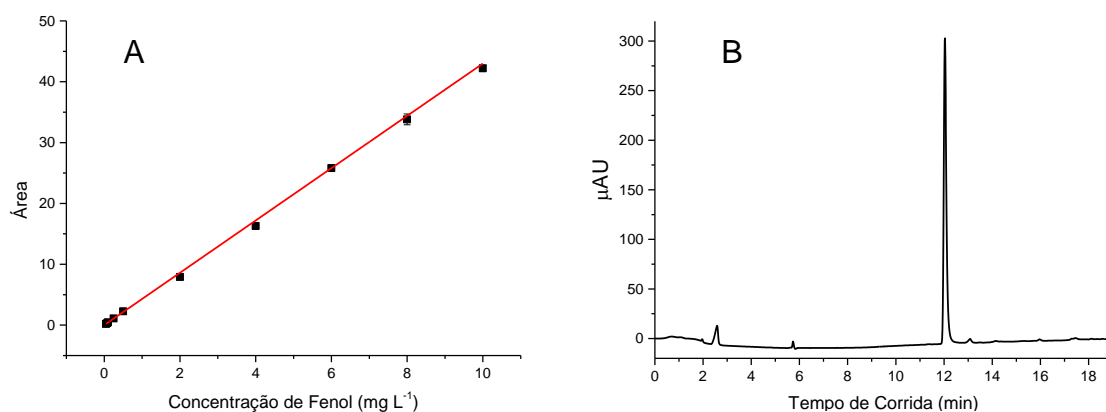
A degradação de fenol e o surgimento de subprodutos foram avaliados por cromatografia em fase líquida, utilizando-se equipamento Varian LC-920, equipado com detector de arranjo de diodos (DAD). Em todas as análises utilizou-se uma coluna de sílica C18 (microsorb- MV100-5, 250 x 4,6 mm; 5 μm), pré coluna C18 da mesma marca e para o processamento dos dados o software GALAXIE v 1.9. A fase móvel constituída de água ultrapura (solvente A) e acetonitrila (solvente B), utilizada no modo gradiente de acordo com (FIGURA 11):

FIGURA 11. GRADIENTE DE FASES UTILIZADO PARA A DETERMINAÇÃO DE FENOL E SUBPRODUTOS DE DEGRADAÇÃO



As condições cromatográficas utilizadas foram: vazão de $0,6 \text{ mL min}^{-1}$; volume de injeção de $50 \text{ }\mu\text{L}$, detecção em 212 nm e temperatura de 30°C . O método utilizado foi adaptado de (STETS *et al.*, 2017). Curvas analíticas foram preparadas a partir do padrão puro, na faixa compreendida entre $0,02$ e $10,00 \text{ mg L}^{-1}$, com coeficiente de correlação (R^2) de $0,998$ (FIGURA 12).

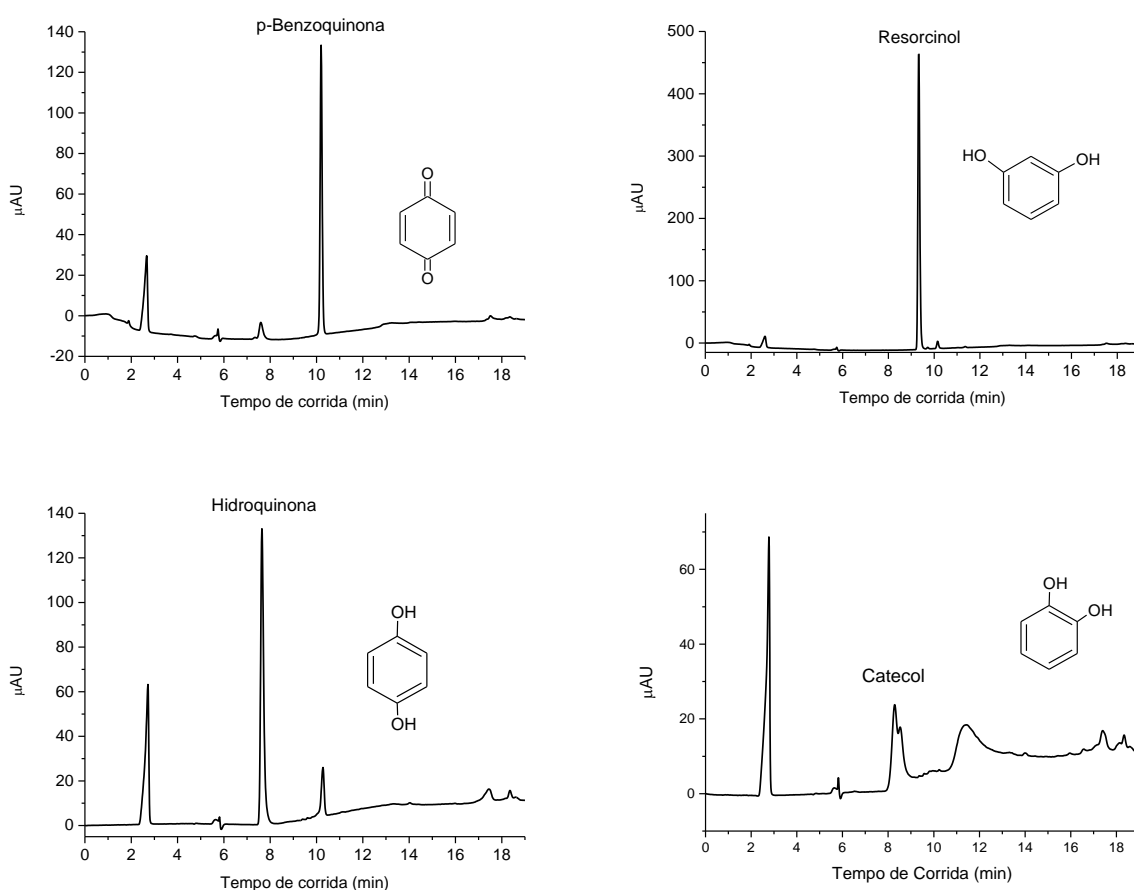
FIGURA 12. CURVA DE CALIBRAÇÃO DO FENOL (A) E CROMATORAMA DO FENOL (10 mg L^{-1}) (B)



FONTE: Autora (2017)

Adicionalmente, o método cromatográfico permitiu o estabelecimento de uma rotina de análise qualitativa dos principais produtos de degradação fotocatalítica de fenol (FIGURA 13), incluindo p-benzoquinona ($t_R = 10,20$ min), resorcinol ($t_R = 9,32$ min), hidroquinona ($t_R = 7,64$ min) e catecol ($t_R = 8,3-8,5$), este último sinal duplicado em função da presença de algum interferente ou do efeito de solvente.

FIGURA 13. CROMATOGRAMA DOS PADRÕES DOS PRINCIPAIS SUBPRODUTOS DE DEGRADÇÃO DO FENOL EM SOLUÇÃO AQUOSA (10 mg L^{-1})



FONTE: Autora (2017)

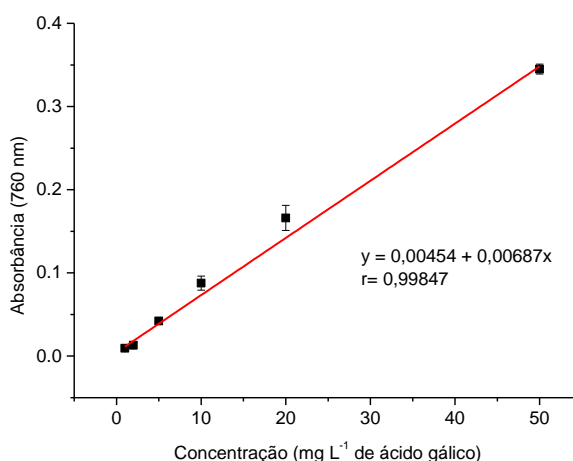
4.4.2 Determinação de Fenóis Totais

A degradação de fenol também foi monitorada pela determinação de espécies fenólicas totais, realizada por espectroscopia UV-Vis (Cary 50 Varian) segundo metodologia padrão (APHA-5550B, 1995). O método se fundamenta na reação de

oxido-redução entre espécies de caráter fenólico e o reagente de Folin-Ciocalteu (ácidos tungstofosfórico e molibodofosfórico), em tampão carbonato-tartarato pH 12, com formação de um complexo com absorção máxima em 760 nm. De acordo com o procedimento, para 0,5 mL de amostra adicionam-se 1,5 mL de água destilada, 500 μL de tampão carbonato-tartarato (solução 200 g L^{-1} de carbonato de sódio e 12 g L^{-1} de tartarato de sódio) e 50 μL do reagente de Folin-Ciocalteu. A solução é deixada em repouso por 30 min, medindo-se posteriormente o valor de absorbância em 760 nm.

O ácido gálico foi utilizado como padrão de calibração, elaborando-se curvas analíticas na faixa compreendida entre 1 e 50 mg L^{-1} ($R^2 = 0,998$), FIGURA 14.

FIGURA 14. CURVA DE CALIBRAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS



FONTE: Autora (2017)

4.4.3 Determinação de espécies radicalares

O surgimento de espécies radicalares foi avaliado por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, utilizando-se equipamento Bruker ELEXSYS E500. Os parâmetros de operação do equipamento são mostrados na TABELA 1.

Para isso, 3 μL de uma suspensão de TiO_2 P25 em água na presença do capturador (DMPO ou TEMP) foram irradiados no capilar de vidro com lâmpada de xenônio na forma de flashes e em seguida introduzidos na cavidade do espectrômetro. A suspensão de TiO_2 P25 foi preparada em água milli-Q na concentração inicial de 1 g L^{-1} , sendo posteriormente diluída.

TABELA 1. PARAMETROS DE OPERAÇÃO DO EQUIPAMENTO

Potência de micro-onda	5 mw
Frequência de micro-ondas	9,759457 GHz
Amplitude de modulação	1,00 G
Varredura do campo magnético	154,7 G
Tempo de varredura	41,94 s
Constante de tempo	2,56 ms
Temperatura	Ambiente

Foi também avaliado o efeito de interferentes e sequestrantes na formação dos radicais, utilizando-se estes agentes em concentração equivalente a duas vezes a concentração de DMPO. Padrão de cromo (MgO:Cr^{3+}) foi empregado como marcador para correção dos sinais, sendo colocado em um capilar de referência na cavidade de EPR em todas as análises.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 IDENTIFICAÇÃO DE RADICAIS POR ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR)

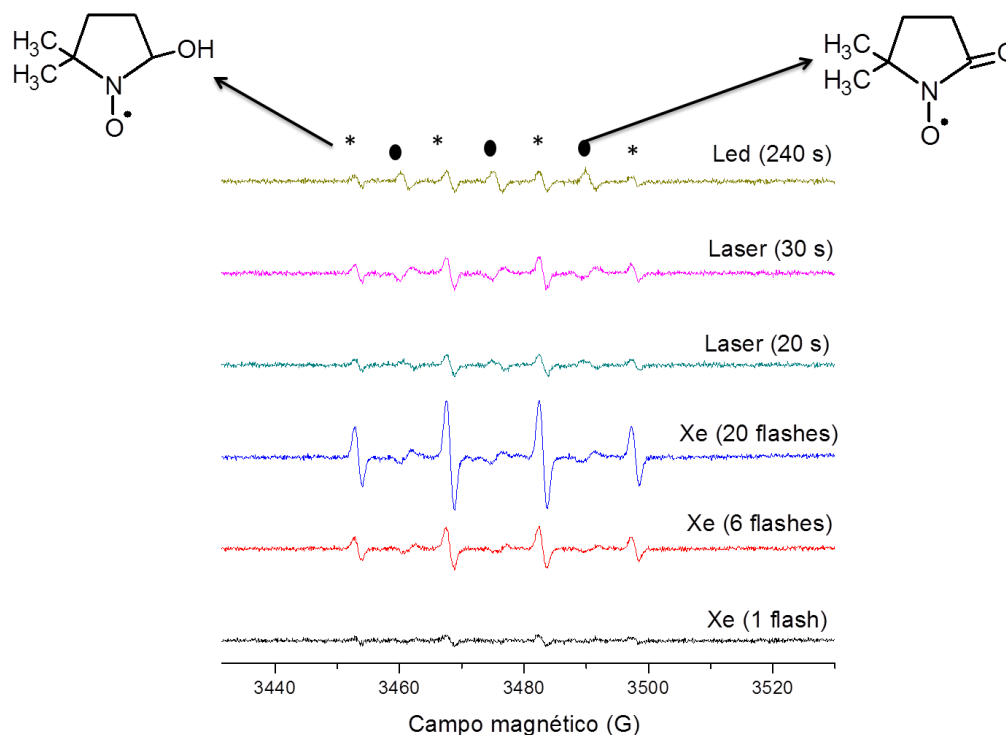
A EPR vem sendo utilizada com sucesso em inúmeros estudos de caracterização de formas radicalares, basicamente em razão da sua elevada sensibilidade e seletividade. Entre as suas aplicações destaca-se a análise de espécies formadas durante a fotocatalise, principalmente radical hidroxila, íon radical superóxido e oxigênio singlete (DROSOS *et al.*, 2015; MAKRIGIANNI *et al.*, 2015).

5.1.1 Avaliação da formação de radical hidroxila e íon radical superóxido

Estudos preliminares foram desenvolvidos objetivando avaliar a formação de radical hidroxila e íon radical superóxido, utilizando-se DMPO como capturador. Inicialmente foi testado o mesmo sistema em que as degradações são feitas, 200 mL de água, 50 mg de TiO_2 , lâmpada a vapor de mercúrio (125 W), bulbo de vidro e 1 mmol L^{-1} de DMPO, observando-se a formação de radical hidroxila já no primeiro minuto de irradiação, na forma de sinais intensos característicos do aduto DMPO-OH. Entretanto, a intensidade do sinal diminuiu com o aumento do tempo de reação, o que sugere a degradação do DMPO nestas condições de reação.

Em função desta observação preliminar, optou-se por abrandar o processo fotocatalítico, utilizando-se uma maior concentração de DMPO (192 mmol L^{-1}) e fontes de radiação de menor intensidade. Foram então utilizadas uma lâmpada de LED com banda de emissão centrada em aproximadamente 390 nm e corrente de 38 mA, um laser de 400 nm e 30 mW e uma lâmpada de Xenônio na forma de flashes, observando-se os sinais apresentados na FIGURA 15.

FIGURA 15. ESPECTROS DE EPR DE UMA SUSPENSÃO DE TiO_2 0,3846 g L^{-1} EM 192 mmol L^{-1} DE DMPO IRRADIADOS POR FLASH DE XENÔNIO, LASER E LED. OS SINAIS MARCADOS NO PRIMEIRO ESPECTROS FORAM ATRIBUÍDOS PARA TODOS OS DEMAIS.



FONTE: Autora (2017)

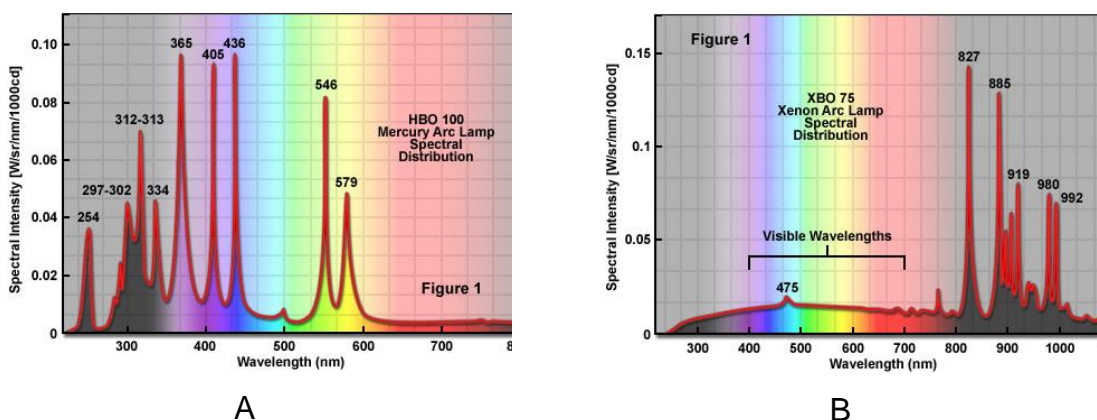
O sinal do aduto DMPO-OH (*), aduto formado entre o capturador DMPO e o radical $\cdot\text{OH}$, é caracterizado pelo quarteto (1:2:2:1, $\alpha_{\text{N}} = \alpha_{\text{H}} = 14,9$ G, GRELA *et al.*, 1996), o qual pode ser observado em todos os espectros da FIGURA 15. Particularmente intenso se apresenta o espectro referente ao uso da lâmpada de xenônio (20 flashes), fonte que apresenta um amplo espectro de emissão, inclusive em comprimentos de onda menores que o *band gap* do TiO_2 (385 nm), sendo utilizada em estudos de fotocatalise (MAKRIGIANNI *et al.*, 2015). Em todos os espectros é também observado o sinal da DMPO oxidada (•), que corresponde a um tripleto entre o sinal da DMPO-OH, em razão da sua sensibilidade à luz e ao calor e da elevada capacidade oxidante da fotocatalise.

A formação de radical hidroxila em processos assistidos por fontes de radiação que fornecem linhas de emissão de menor energia (Led: 390 nm; laser 400 nm) do que o *band gap* do TiO_2 , (3,2 eV ou 387,5 nm) pode parecer incoerente. Entretanto, é necessário considerar que o fotocatalisador (TiO_2 Degussa P25) apresenta uma proporção da ordem de 20% da fase rutilo, que se caracteriza por absorver radiação da fração visível do espectro ($E_g = 3,0$ eV ou 413,3 nm). HURUM

et al. (2003) já demonstraram por EPR a formação do par elétron/buraco em processos fotocatalíticos envolvendo este fotocatalisador, em processos assistidos por radiação com comprimento de onda maior que 400 nm. Ainda, um semiconductor do tipo n ao ser irradiado com energia inferior ao band gap leva a formação de éxciton (OHTANI, 2008). Vale ressaltar que existe uma grande divergência em relação ao *band gap* experimental relatado na literatura, basicamente em razão da importante influência do tamanho e da heterogeneidade das partículas de semiconductor ou ainda da forma com que é calculado.

Os espectros de EPR obtidos utilizando a lâmpada de xenônio foram os mais nítidos, provavelmente em razão desta fonte proporcionar uma significativa intensidade de radiação UV. A este respeito, é importante salientar que a fonte de xenônio proporciona um espectro de emissão amplo, o mais similar ao da lâmpada a vapor de mercúrio utilizada nos experimentos de degradação (FIGURA 16), em relação às fontes testadas. Embora a lâmpada de xenônio apresente espectro contínuo e a lâmpada de vapor de mercúrio apresente picos, ambas possuem praticamente os mesmos comprimentos de onda. Por este motivo, o flash de xenônio foi selecionado para os experimentos posteriores.

FIGURA 16. ESPECTRO DE UMA LÂMPADA DE ARCO DE MERCÚRIO (A) E DE UMA LÂMPADA DE ARCO DE XENÔNIO (B)

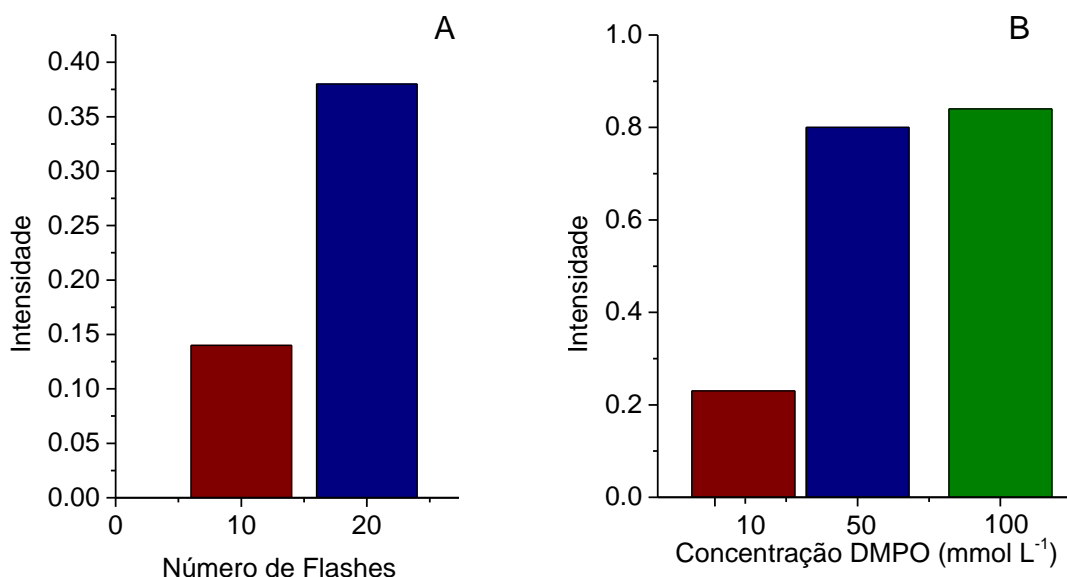


FONTE: Carl Zeiss Microscopy Online Campus

A seguir, foi avaliado o efeito do número de flashes e da concentração de DMPO na intensidade do sinal de EPR, obtendo-se os resultados apresentados na FIGURA 17. O sinal obtido com 20 flashes foi de maior intensidade (FIGURA 17 A), o que nos permite melhor avaliar a influência de mudanças experimentais ou de

interferentes. Adicionalmente, um maior número de flashes também compensa um eventual flash de intensidade anômala. Quanto à concentração de DMPO, observou-se um aumento significativo do sinal do aduto de radical hidroxila quando a concentração passou de 10 mmol L⁻¹ para 50 mmol L⁻¹. Por outro lado, quando a concentração foi aumentada para 100 mmol L⁻¹ o ganho no sinal foi irrelevante (FIGURA 17 B), indicando que a concentração de 50 mmol L⁻¹ já é suficiente para capturar o radical hidroxila formado. Assim, foram fixados para os experimentos subsequentes o número de 20 flashes e 50 mmol L⁻¹ de DMPO.

FIGURA 17. GÁFICOS DE BARRAS DA INTENSIDADE DO SINAL DE DMPO-OH DE UMA SUSPENSÃO DE TiO₂ 0,25 g L⁻¹ E 10 mmol L⁻¹ DE DMPO IRRADIADOS COM 10 E 20 FLASHES DE LÂMPADA DE XENÔNIO (A) E SUSPENSÃO DE TiO₂ 0,250 g L⁻¹ E CONCENTRAÇÃO DE DMPO VARIADAS IRRADIADOS POR 20 FLASHES

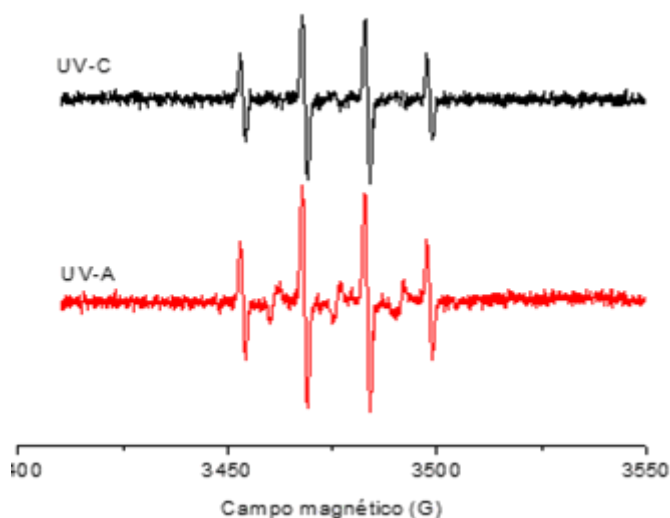


FONTE: Autora (2017)

O efeito da energia da radiação foi também avaliado, utilizando-se um capilar de vidro que permite a passagem de radiação UV-A e um tubo de quartzo que também permite o aproveitamento da radiação UV-C. Em ambos os casos somente foi observada a formação do aduto DMPO-OH (FIGURA 18). Entretanto, na presença de radiação de maior energia foi observada a formação de uma espécie colorida (alaranjada), a diminuição do sinal monitorado, e ainda a inversão do sinal

de DMPO oxidada, o que sugere a degradação da DMPO. Assim, o capilar de vidro foi utilizado em todos os experimentos subsequentes.

FIGURA 18. ESPECTROS DE EPR DE UMA SUSPENSÃO DE TiO_2 $0,25 \text{ g L}^{-1}$ EM 100 mmol L^{-1} DE DMPO IRRADIADOS POR FLASH DE LÂMPADA DE XENÔNIO, RADIAÇÃO UV-A E UV-C



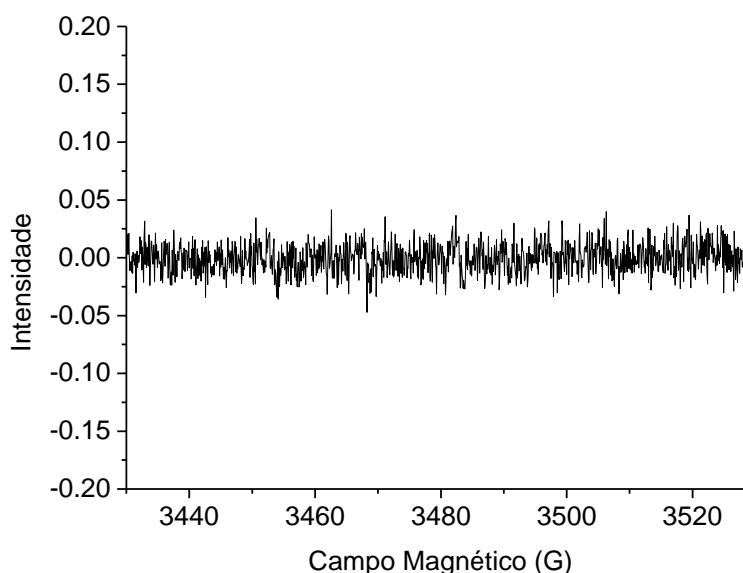
FONTE: Autora (2017)

Os estudos seguintes foram dedicados a avaliar a influência do pH e da presença de espécies químicas no meio reacional, incluindo ácidos utilizados no ajuste de pH (HCl , HNO_3 e H_2SO_4), agentes tamponantes (H_2PO_4), agentes sequestrantes (CO_3^{2-} , HCO_3^- , I^- , p-benzoquinona, N_3^- , t-butanol, oxalato, metanol e ácido fórmico) e outros agentes auxiliares (SO_3^{2-} , N_2 e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) na geração de radicais. Neste estudo, DMPO foi utilizada para avaliar a formação de $\bullet\text{OH}$ e $\text{O}_2^{\bullet-}$. Entretanto, algumas considerações preliminares merecem ser realizadas.

Embora nos estudos preliminares não tenha sido observada a formação do aduto DMPO-OH apenas pela irradiação da solução de DMPO (FIGURA 19), CARMICHAEL *et al.* (1984) admitem esta possibilidade, em função da oxidação do DMPO. Adicionalmente, estes autores constataram que apenas 35 % do $\bullet\text{OH}$ gerado pode formar o aduto DMPO-OH, em razão da ocorrência de reações de abstração de H entre DMPO e $\bullet\text{OH}$, valores que são próximos aos reportados por GRELA *et al.* (1996). Em função destes antecedentes, é relevante salientar que os resultados obtidos por EPR são apenas semi-quantitativos, mas que podem ser comparados

entre si graças ao uso do padrão de referência (MgO:Cr^{3+}) e ao concomitante registro de ensaios controle (ausência de interferente/sequestrante).

FIGURA 19. ESPECTRO DE UMA SOLUÇÃO DE DMPO 50 mmol L⁻¹ IRRADIADA POR 20 FLASHES DE LÂMPADA DE XENÔNIO



FONTE: Autora (2017)

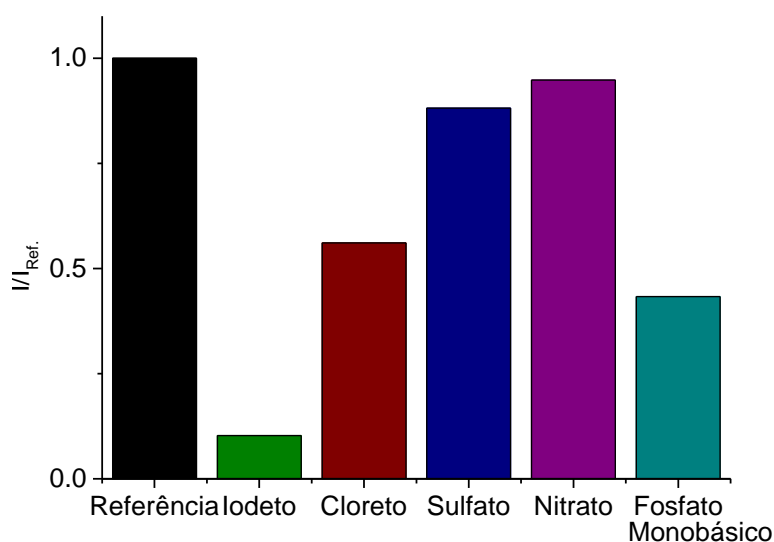
Outros estudos sugerem que o aduto DMPO-OH pode ser formado pela reação de DMPO com h^+ e que a velocidade de formação deste aduto é dependente da localização do radical $\cdot\text{OH}$ (na superfície do fotocatalisador ou em solução) (GRELA *et al.*, 1996). Desta forma, tanto a supressão, como o aumento do sinal associado ao aduto DMPO-OH, são efeitos multifatoriais, o que torna necessária uma avaliação caso a caso fundamentada, inclusive, em aspectos termodinâmicos e cinéticos.

5.1.1.1 Efeito dos íons: cloreto, iodeto, sulfato, nitrato, fosfato monobásico e sulfito

Na presença dos íons cloreto e iodeto (adicionados na forma de NaCl e KI), a intensidade do sinal de DMPO-OH diminuiu, respectivamente, cerca de 50 % e 90 % em relação a referência (na ausência de interferentes) (FIGURA 20). Adicionalmente, o uso de amido permitiu detectar a formação do íon I_3^- (triiodeto), o que evidencia a oxidação do iodeto.

Embora em muitos estudos se utilize I^- como sequestrante de h^+ (JI *et al.*, 2013; RODRÍGUEZ *et al.*, 2015), é importante salientar que esta espécie também pode reagir com $\bullet OH$. Desta forma, a diminuição observada na formação do aduto DMPO-OH pode ser explicada por reação de cloreto e iodeto com ambas as espécies.

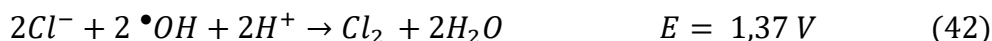
FIGURA 20. GRÁFICO DE BARRAS DA INTENSIDADE DO SINAL DE DMPO-OH FORMADO A PARTIR DE UMA SUSPENSÃO DE TiO_2 ($0,25 \text{ g L}^{-1}$) COM DMPO (50 mmol L^{-1}) IRRADIADO COM 20 FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO NA PRESENÇA DE ÍONS INTERFERENTES NA CONCENTRAÇÃO DE 100 mmol L^{-1}



FONTE: Autora (2017)

Em estudos eletroquímicos envolvendo o uso de TiO_2 fase rutilo, FUJIHARA *et al.*, (1998) observaram a formação de I_2 e Cl_2 quando I^- e Cl^- foram utilizados como doadores de elétron. Por outro lado, HERRMANN e PICHAT (1980) observaram apenas a oxidação de I^- a IO^- , utilizando a fase anatase.

Embora os potenciais das semi-reações possam variar de acordo com o meio (WARDMAN, 1989), os potenciais padrão de redução apresentados nas equações 42 a 45 podem ser utilizados como argumento para avaliar a espontaneidade das reações. Assim, observa-se que a reação do I^- com h^+ e $\bullet OH$ é mais espontânea do que a reação do Cl^- , o que explica a grande supressão do sinal do DMPO-OH observada na presença de I^- . Por outro lado, mesmo que a reação do Cl^- com h^+ e $\bullet OH$ tenha potencial menor, ela é termodinamicamente favorecida, o que é coerente com a diminuição de sinal observada na sua presença.



LEWANDOWSKI e OLLIS (2003) identificaram a presença de radicais cloro e iodo em processos mediados por TiO₂ P25 pré-tratado com HCl e HI. De acordo com a interpretação destes autores, estes radicais podem ter sido formados por reação do buraco com os íons previamente adsorvidos, o que se mostra coerente com o mecanismo proposto anteriormente por D'HENNEZEL E OLLIS (1998)¹ (apud LEWANDOWSKI e OLLIS, 2003), que admite a adsorção de Cl⁻ ao invés de ⁻OH na superfície do TiO₂. Resultados similares foram anteriormente relatados por HERRMANN e PICHAT (1980), que propõem a reação de I⁻ na fase adsorvida, e mais recentemente por LIU *et al.* (2017), que observaram um aumento na resposta de espectroscopia de fotovoltagem de superfície, atribuída à doação de elétrons do Cl⁻ para h⁺.

É relevante considerar, adicionalmente, que o menor raio iônico do Cl⁻ (181 pm), em relação ao I⁻ (220 pm), facilita a adsorção na superfície do fotocatalisador, o que pode favorecer a sua reação com h⁺ (LEWANDOWSKI e OLLIS, 2003). Diante do exposto, a presença de cloreto pode diminuir a geração de [•]OH, não somente em função da sua reação com buracos ou radical hidroxila, mas pela sua adsorção competitiva com moléculas de água e ⁻OH na superfície do catalisador.

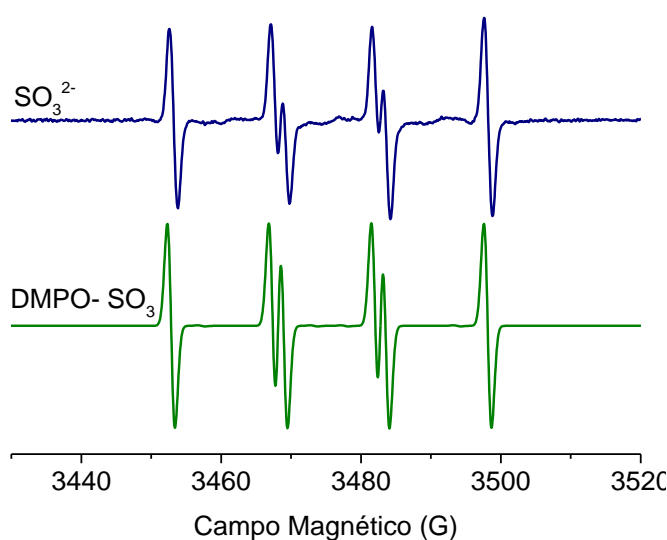
Além disto, a presença de eletrólitos interferem na separação das cargas do semicondutor. Assim, quando na superfície estão adsorvidos íons negativos os buracos se movem para a superfície levando a formação da barreira de Schottky, o que pode alterar o potencial do buraco e afetar a produção de radical hidroxila (OHTANI, 2008). O mesmo pode ser considerado para o sulfato (E (SO₄^{-•}/ SO₄²⁻) = 2,4 V) e nitrato (E (NO₃[•]/ NO₃⁻) = 2,3 V, WARDMAN, 1989) e HPO₄⁻, que também provocaram diminuição do sinal DMPO-OH (FIGURA 20). Apesar de RODRÍGUEZ *et al.* (2015) tenham constatado aumento na geração de radical hidroxila na presença

¹¹¹D'HENNEZEL, O. Chlorine-enhanced gas-solid photocatalysis, PhD thesis, North Carolina State University, 1998

de fosfato, BRAME *et al.* (2014) observaram a diminuição na concentração de radical hidroxila com o aumento da concentração de fosfato, estando assim de acordo com o resultado obtido no presente estudo.

Na presença de sulfito de sódio foi observada a formação de um radical diferente do hidroxila (FIGURA 21), com constantes hiperfinas $\alpha_N = 14,6$ G e $\alpha_H = 16,1$ G concordante com as do radical sulfito, $\text{SO}_3^{\bullet-}$ (ZAMORA e VILLAMENA, 2012, $\alpha_N = 14.52$ G, $\alpha_H = 16.11$ G), simulações realizadas no presente estudo levaram às constantes: $g = 2.00627$, $\alpha_N = 14,5$ G, $\alpha_H = 15,9$ G. Alguns estudos relatam sulfito como agente sequestrante de buracos (BERR *et al.*, 2012; SAKAI *et al.*, 2003). Entretanto a observação deste radical não significa necessariamente que o sulfito doa elétrons para o buraco, mas apenas que ele é oxidado pelo sistema. Considerando o potencial de redução do $\text{SO}_3^{\bullet-}$ ($E(\text{SO}_3^{\bullet-}/\text{SO}_3^{2-}) = 0,63$ V), verifica-se que o sulfito poderia ser oxidado por praticamente todas as espécies reativas formadas no meio.

FIGURA 21. ESPECTROS DE EPR DO TiO_2 ($0,250 \text{ g L}^{-1}$) COM DMPO (50 mmol L^{-1}) IRRADIADO COM 20 FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO NA PRESENÇA SULFITO (100 mmol L^{-1}), EM AZUL, E ESPECTROS SIMULADOS COM O CAPTURADOR DMPO PARA O RADICAL SULFITO, EM VERDE.



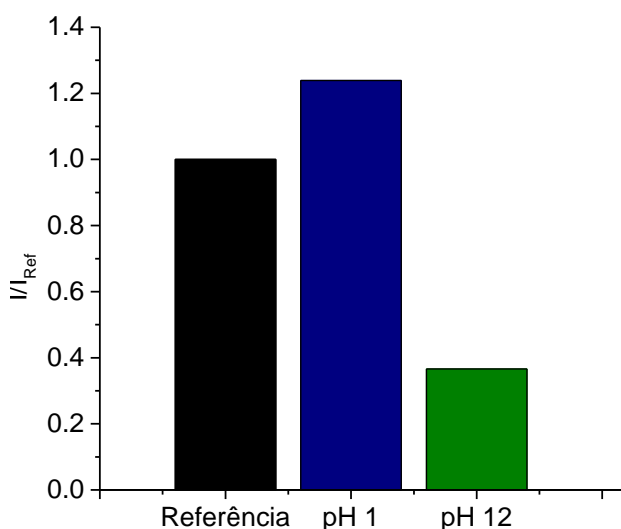
FONTE: Autora (2017)

5.1.1.2 Efeito do pH

O efeito do pH é usualmente estudado nos tratamentos por fotocatalise heterogênea, em razão deste parâmetro dependerem as características da superfície do fotocatalisador e do substrato a ser degradado, o que comanda o processo de adsorção preliminar, assim como a posição das bandas (LINSEBIGLER *et al.*, 1995) e o potencial de redução do $\bullet\text{OH}$ (GLIGOROVSKI *et al.*, 2015; WARDMAN, 1989). Por outro lado, poucos estudos buscam identificar a geração de espécies radiculares em função do pH.

Nesta etapa do trabalho objetivou-se avaliar a formação de DMPO-OH em meio ácido (pH 1) e em meio básico (pH 12), os quais foram comparados com a referência, sem ajuste de pH, aproximadamente 6. Para isto foram utilizadas soluções de NaOH e H_2SO_4 , este último em razão da pequena influência na formação do aduto DMPO-OH pelo íon SO_4^{2-} . Em meio fortemente ácido houve um leve aumento na concentração de DMPO-OH, cerca de 20 %, enquanto que em meio básico a supressão do sinal foi cerca de 60 % (FIGURA 22).

FIGURA 22. GRÁFICO DE BARRAS DA INTENSIDADE DO SINAL DE DMPO-OH FORMADOS A PARTIR DE UMA SUSPENSÃO DE TiO_2 ($0,25 \text{ g L}^{-1}$) COM DMPO (50 mmol L^{-1}) IRRADIADA COM 20 FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO NA PRESENÇA DE H_2SO_4 E NaOH NA CONCENTRAÇÃO DE 25 mmol L^{-1}



FONTE: Autora (2017)

Em princípio, o resultado observado em meio básico pareceu incoerente, uma vez que o potencial de formação do radical hidroxila a partir do íon hidroxila é menor em relação à água. Por outro lado, deve-se considerar a superfície do TiO_2 nos diferentes pHs. O ponto isoelétrico do TiO_2 é 6,9 (GAYA e ABDULLAH, 2008), assim, em pH 1 deve prevalecer a estrutura da equação 47, em pH 12 a estrutura da equação 48, e em pH 6 ambas as estruturas devem estar presentes. Desta forma, em pH 12 a superfície do TiO_2 está negativamente carregada, dificultando a aproximação de íons negativos, como ^-OH para que estes possam ser oxidados pelo buraco.



Resultados similares aos observados neste trabalho foram encontrados por ZHANG e NOSAKA (2014), que atribuíram a maior formação de radical hidroxila em meio ácido ao equilíbrio de protonação. Ou seja, o buraco é capturado na superfície na forma de Ti-O^\bullet , que é protonado em meio ácido levando a formação de $^\bullet\text{OH}$ superficial. Em meio básico, por outro lado, o buraco continuaria na forma de Ti-O^\bullet possivelmente reagindo com a água para formar $^\bullet\text{OH}$.

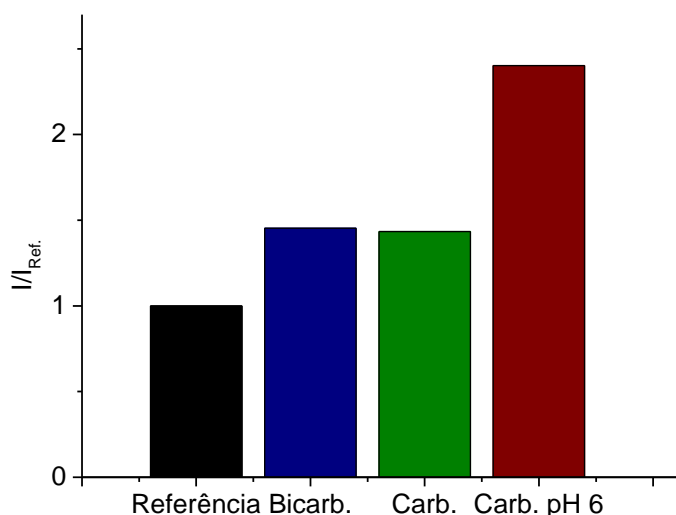
Outras explicações para justificar a menor concentração de DMPO-OH observada em meio básico se relacionam com: i). o favorecimento da formação de $\text{O}_2^{\bullet-}$ (HAYYAN *et al.*, 2016), espécie radicalar que não foi detectada nas condições deste trabalho, ii). A desprotonação do aduto DMPO-OH, o que gera um radical com carga negativa que também não foi observado por EPR, iii). O menor potencial de oxidação de $^\bullet\text{OH}$ em meio básico e iv). A desprotonação do $^\bullet\text{OH}$ em meio básico ($\text{pK}_a \text{ } ^\bullet\text{OH} = 12$), com formação da base conjugada $\text{O}^{\bullet-}$, que reage como nucleófilo (BUXTON *et al.*, 1988) e não leva à formação do aduto DMPO-OH.

5.1.1.3 Efeito dos íons carbonato e bicarbonato

Apesar de o carbonato ser considerado um potente sequestrante de radical hidroxila (ANDREOZZI, 1999), neste estudo foi observado um significativo aumento do sinal do aduto DMPO-OH em relação à referência (FIGURA 23). Nos estudos sem ajuste de pH o sinal aumentou levemente, enquanto que se ajustando o pH do

Na_2CO_3 em pH 6 o incremento de sinal foi maior que 100%, o que demonstra que o efeito destes íons não está relacionado apenas com o pH.

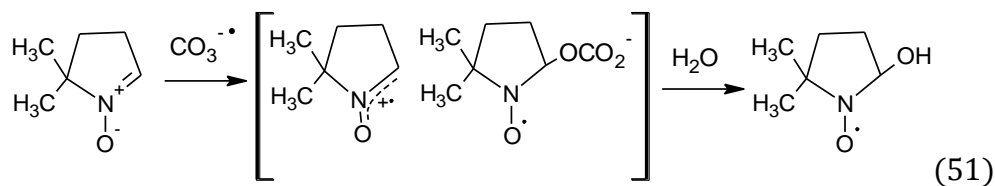
FIGURA 23. GRÁFICO DE BARRAS DE INTENSIDADE DO SINAL DE DMPO-OH FORMADO A PARTIR DE UMA SUSPENSÃO DE TiO_2 ($0,25 \text{ g L}^{-1}$) COM DMPO (50 mmol L^{-1}) IRRADIADO COM 20 FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO NA PRESENÇA DOS ÍONS CARBONATO E BICARBONATO NA CONCENTRAÇÃO DE 100 mmol L^{-1}



FONTE: Autora (2017)

Uma das poucas explicações para este aumento de sinal se fundamenta na geração de H_2O_2 , a partir do desproporcionamento de $\text{O}_2^{\bullet-}$, e na decomposição de H_2O_2 pelo CO_3^{2-} , com geração de $\bullet\text{OH}$. Com base nesta premissa foi realizado um experimento na presença de CO_3^{2-} e H_2O_2 , sem ter sido observado o sinal característico de DMPO-OH, o que sugere a existência de outro mecanismo que permita a formação de $\bullet\text{OH}$.

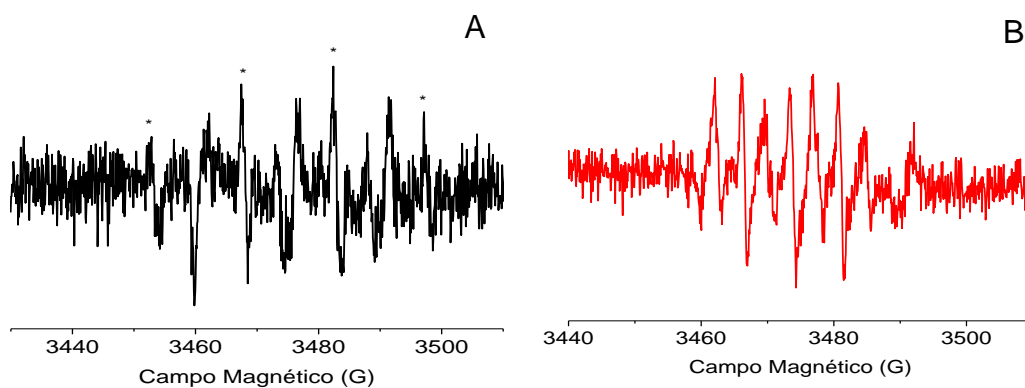
De acordo com BONINI *et al.* (2004) o radical carbonato ($\text{CO}_3^{\bullet-}$) reage com a DMPO formando um aduto instável, que se decompõe no aduto DMPO-OH. Desta forma, uma explicação plausível envolveria a formação de $\text{CO}_3^{\bullet-}$ pela reação de $\bullet\text{OH}$ com $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ (Equações 49 e 50) e a reação deste radical com DMPO forma o aduto instável que se transforma em DMPO-OH (Equação 51, MEDINAS *et al.*, 2007). O aumento na intensidade observado se deve, assim, ao aumento na concentração de radicais ($\text{CO}_3^{\bullet-} + \bullet\text{OH}$), uma vez que se os íons reagem com $\bullet\text{OH}$ evita a sua recombinação.



5.1.1.4 Efeito dos íons dicromato e bromato

Tanto o dicromato como o bromato são agentes oxidantes utilizados como agentes sequestrantes de elétrons (ZENG *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2009). Desta forma, esperava-se observar um aumento na concentração de radical hidroxila na presença destes íons, visto que a presença de um sequestrante de elétron evita a recombinação do par elétron e lacuna. Entretanto, o sinal do radical hidroxila não foi verificado no espectro do bromato e diminuiu consideravelmente no espectro do dicromato ($I/I_{\text{Ref}} = 0,2$, sinal marcado com * na FIGURA 24 A). Verificou-se ainda a formação de outro radical com bromato e possivelmente com dicromato, o qual não foi identificado em razão da sua baixa intensidade (FIGURAS 24 A e B).

FIGURA 24. ESPECTROS DE EPR DE UMA SUSPENSÃO DE TiO_2 ($0,25 \text{ g L}^{-1}$) COM DMPO (50 mmol L^{-1}) IRRADIADO COM 20 FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO NA PRESENÇA DE ÍONS INTERFERENTES: DICROMATO (A) E BROMATO (B) NA CONCENTRAÇÃO DE 100 mmol L^{-1}

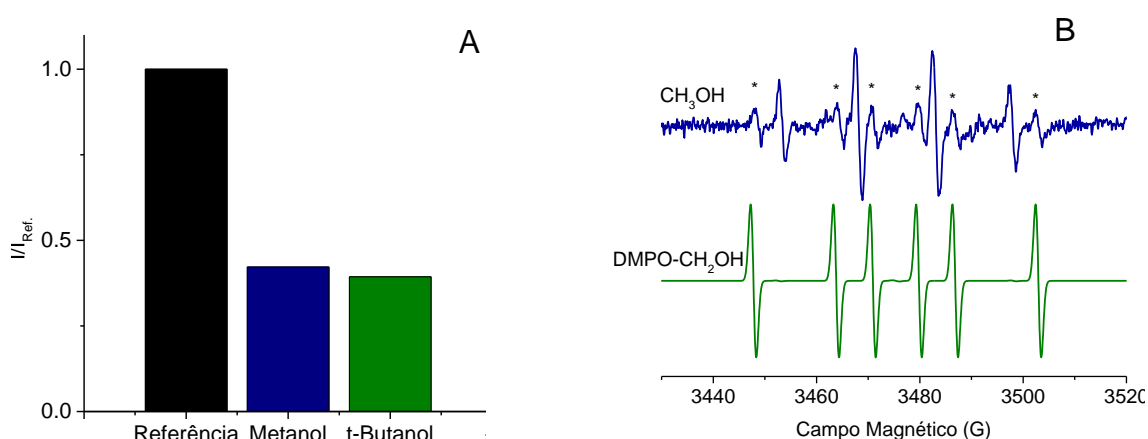


FONTE: Autora (2017)

5.1.1.5 Efeito da presença dos agentes sequestrantes de radical hidroxila: metanol e t-butanol

Álcoois são muito utilizados como sequestrantes de radical hidroxila, em função da elevada velocidade de reação e, em princípio, da seletividade. Entretanto, quanto à seletividade existem controvérsias. De acordo com os resultados apresentados na FIGURA 25 A, ambos os sequestrantes levam a supressão da formação de DMPO-OH, aproximadamente 60 %, devido ao sequestro direto de $\bullet\text{OH}$ ou ainda ao sequestro de h^+ . Em princípio o t-butanol pode reagir com $\bullet\text{OH}$ no *bulk* da solução e em partes com o $\bullet\text{OH}$ na superfície (KIM e CHOI, 2002) e não deve reagir com h^+ (RODRÍGUEZ *et al.*, 2015). Enquanto que o metanol pode reagir com $\bullet\text{OH}$ na fase aquosa bem como adsorvido e ainda com h^+ (SUN e PIGNATELLO, 1995), sendo inclusive muito usado como sequestrante de h^+ (MAURINO *et al.*, 2016; TAMAKI *et al.*, 2006) e de $\bullet\text{OH}$ (JO e NATARAJAN, 2015; ZENG *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2009).

FIGURA 25. GRÁFICO DE BARRAS DA INTENSIDADE DO SINAL DE DMPO-OH FORMADO A PARTIR DE UMA SUSPENSÃO TiO_2 ($0,25 \text{ g L}^{-1}$) COM DMPO (50 mmol L^{-1}) IRRADIADO COM 20 FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO NA PRESENÇA DE T-BUTANOL E METANOL NA CONCENTRAÇÃO DE 100 mmol L^{-1}



FONTE : Autora (2017)

O experimento realizado na presença de metanol levou a formação de outro radical com constantes hiperfinas $\alpha_N = 16,0 \text{ G}$ e $\alpha_H = 23,1 \text{ G}$ (marcado com * na FIGURA 25 B). No estudo de MARRIOTT *et al.* (1980), o radical $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ foi identificado com constantes similares às encontradas neste estudo ($\alpha_N = 15,95 \text{ G}$ e

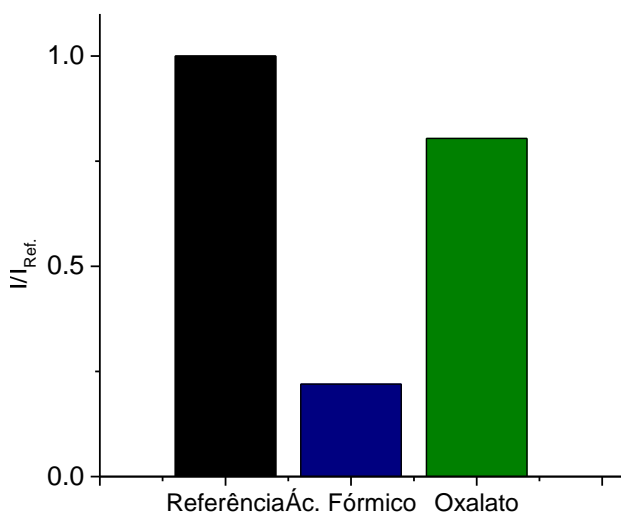
$\alpha_H = 22,69$ G), e simulações realizadas no presente estudo levaram as constantes: $g = 2.00611$, $\alpha_N = 15,9$ G, $\alpha_H = 22,7$ G. De acordo com VILLARREAL *et al.* (2004) a reação do metanol com o $\bullet OH$ deve prevalecer em relação à reação com h^+ . É importante mencionar ainda, que a doação de um elétron do metanol para h^+ levaria a formação de $CH_3O\bullet$ (DVORANOVÁ *et al.*, 2014), uma vez que para reagir com h^+ o substrato deve estar adsorvido, e geralmente se considera que a adsorção ocorre pelo oxigênio da estrutura. O radical observado ($\bullet CH_2OH$) é característico do processo de abstração do hidrogênio ligado ao carbono pelo $\bullet OH$ (YAMAKATA *et al.*, 2003). Por outro lado, segundo SUN e PIGNATELLO (1995) o buraco capturado na superfície ($Ti-O\bullet$) age similarmente ao $\bullet OH$, podendo assim levar à abstração do hidrogênio ligado ao carbono.

Dentre os inúmeros sequestrantes de $\bullet OH$ citados na literatura o t-butanol se mostra apropriado, por possuir elevada velocidade de reação ($k = 6,2 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ ALAM *et al.*, 2003) e não reagir com h^+ . Neste estudo ainda foi verificada que a capacidade sequestrante do t-butanol é relevante para a fotocatalise heterogênea e em sua presença não é formado outro radical estável.

5.1.1.6 Efeito dos agentes sequestrantes de lacuna: ácido fórmico e oxalato

O formiato e o oxalato (na forma de sal e/ou ácido) são utilizados como sequestrante de lacuna nos estudos sobre os mecanismos de degradação da fotocatalise heterogênea (CHEN *et al.*, 2015; RODRÍGUEZ *et al.*, 2015; XIAO *et al.*, 2016). Compostos com grupos carboxilados podem coordenar diretamente com Ti^{4+} , o que facilita a transferência de elétrons (SUN e PIGNATELLO, 1995). No estudo de MENDIVE *et al.* (2015) se sugere que a molécula de ácido oxálico fica adsorvida na superfície do fotocatalisador, comportando-se como um bom capturador de buracos. Assim, a carga negativa é aumentada no titânio, enquanto que o oxigênio do oxalato se torna mais positivo, indicando que o elétron se mantém no titânio e o buraco na molécula de oxalato. Por outro lado, os autores também sugerem que o mecanismo depende de como a molécula está adsorvida, uma vez que, em alguns casos, a quebra homolítica da molécula de ácido oxálico adsorvido pode levar à formação de radical hidroxila. Neste sentido a reação de ambos com o buraco poderia explicar a inibição de DMPO-OH na presença de ácido fórmico e oxalato de sódio, de 80 % e 20 % respectivamente, conforme mostrado na FIGURA 26.

FIGURA 26. GRÁFICO DE BARRAS DA INTENSIDADE DO SINAL DE DMPO-OH FORMADO A PARTIR DE UMA SUSPENSÃO DE TiO_2 ($0,25 \text{ g L}^{-1}$) COM DMPO (50 mmol L^{-1}) IRRADIADO COM 20 FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO NA PRESENÇA DE T-BUTANOL E METANOL NA CONCENTRAÇÃO DE 100 mmol L^{-1}

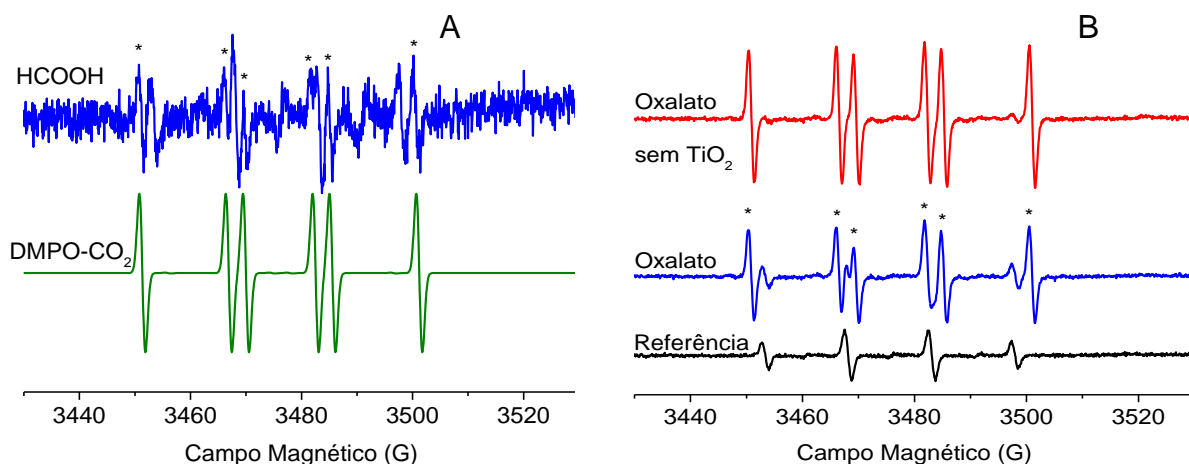


FONTE: Autora (2017)

Além de levar à inibição parcial de DMPO-OH, observou-se, em ambos os casos, a formação de outro radical (marcado com * na FIGURA 27 A e B), com constantes hiperfinas $\alpha_N = 15,6 \text{ G}$ e $\alpha_H = 19,0 \text{ G}$ para o ácido fórmico e $\alpha_N = 15,7 \text{ G}$ e $\alpha_H = 18,7 \text{ G}$ para o oxalato, concordantes com as relatadas por VILLAMENA *et al.* (2006) ($\alpha_N = 15,74 \text{ G}$ e $\alpha_H = 18,74 \text{ G}$), associadas à decomposição de formiato de sódio com formação de $\text{CO}_2^{\bullet-}$. Para a simulação do aduto DMPO- $\text{CO}_2^{\bullet-}$ foram obtidas as constantes: $g = 2.00619$, $\alpha_N = 15,7 \text{ G}$; $\alpha_H = 18,8 \text{ G}$.

O mecanismo pelo qual os radicais foram formados ainda não está bem claro. Entretanto, algumas considerações podem ser feitas. Para ácido fórmico, o radical $\text{CO}_2^{\bullet-}$ pode ser formado pela abstração do hidrogênio do carbono pelo $\bullet\text{OH}$ ou pelo buraco, como no caso do metanol, ou ainda pela transferência de elétrons h^+ , sendo que a reação com o buraco deve prevalecer (MONTROYA *et al.*, 2014; VILLARREAL *et al.*, 2004). No experimento com oxalato o radical é formado provavelmente em decorrência de reações de degradação por fotólise, uma vez que esta forma radicalar também pode ser observada na ausência de TiO_2 . Visto que é formado menos DMPO- $\text{CO}_2^{\bullet-}$ na presença de TiO_2 pode-se supor que o oxalato doa elétrons para o TiO_2 diminuindo a concentração de $\text{CO}_2^{\bullet-}$.

FIGURA 27. ESPECTROS DE EPR DO TiO_2 ($0,25 \text{ g L}^{-1}$) COM DMPO (50 mmol L^{-1}) IRRADIADO COM 20 FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO NA PRESENÇA DE ÁCIDO FÓRMICO (100 mmol L^{-1}), EM AZUL, E ESPECTROS SIMULADOS COM O CAPTURADOR DMPO PARA O CADICAL CO^\bullet , EM VERDE (A), E NA PRESENÇA DE OXALATO (100 mmol L^{-1}), EM AZUL, E SEM TiO_2 EM VERMELHO (B)

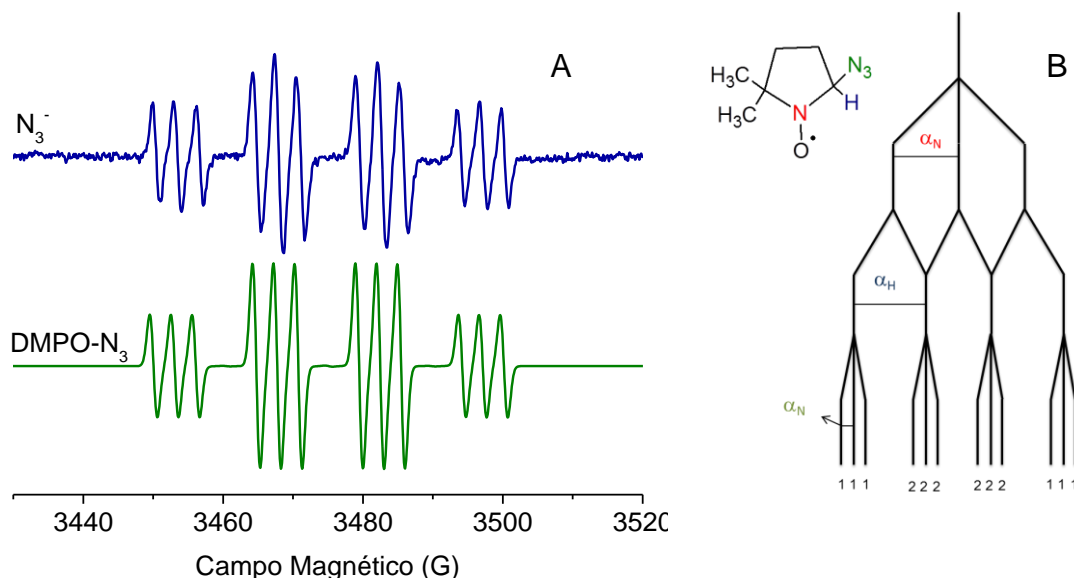


FONTE: Autora (2017)

5.1.1.7 Efeito do agente sequestrante de oxigênio singlete: azida

Com o uso de azida sódica (NaN_3) não há certeza quanto a formação do aduto DMPO-OH, e foi constatado outro radical, como mostrado na FIGURA 28 A. A presença de N_3^\bullet é proposta devido a presença de três tripletes com $\alpha_{\text{H}} = 14,7 \text{ G}$, $\alpha_{\text{N1}} = 14,7 \text{ G}$, $\alpha_{\text{N2}} = 3,0 \text{ G}$, as quais são similares as constantes encontradas na literatura ($\alpha_{\text{H}} = 14,7 \text{ G}$, $\alpha_{\text{N1}} = 14,7 \text{ G}$, $\alpha_{\text{N2}} = 3,43$, KREMERS e SINGH, 1980) e simulação também foi realizada para o aduto DMPO- N_3 ($g = 2.006164$, $\alpha_{\text{H}} = 14,4 \text{ G}$, $\alpha_{\text{N1}} = 14,7 \text{ G}$ e $\alpha_{\text{N2}} = 3,11 \text{ G}$). O perfil do sinal de DMPO- N_3 é diferente dos sinais observados até agora, pois nos adutos anteriores o elétron desemparelhado no oxigênio interagia apenas com o nitrogênio com o qual o oxigênio está ligado e o hidrogênio mais próximo, formando assim sinais de duplos tripletes. Já no caso do DMPO- N_3 além do nitrogênio e hidrogênio o elétron tem mais um nitrogênio para interagir, o qual está mais distante do elétron e por isso tem constante menor, FIGURA 28 B.

FIGURA 28. ESPECTROS DE EPR DE UMA SUSPENSÃO DE TiO_2 ($0,25 \text{ g L}^{-1}$) COM DMPO (50 mmol L^{-1}) IRRADIADA COM 20 FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO NA PRESENÇA DE AZIDA (100 mmol L^{-1}), EM AZUL, E ESPECTROS SIMULADOS COM O CAPTURADOR DMPO PARA O RADICAL AZIDA, VERDE (A) E GRÁFICO DE BARRAS PARA A FORMAÇÃO DO RADICAL DMPO- N_3 (B)



FONTE: Autora (2017)

HARBOUR *et al.* (1982) demonstraram que o radical N_3^\bullet foi formado através da reação de N_3^- com $^1\text{O}_2$ em seu sistema utilizando PBN como capturador (equação 52). Por outro lado, MALDOTTI *et al.* (1988) sugere que o radical N_3^\bullet é formado pela reação de N_3^- com $^\bullet\text{OH}$ (equação 53), o que pode ser também suportado pelo seu potencial de redução ($\text{N}_3^\bullet/\text{N}_3^- = 1,33 \text{ V}$, WARDMAN, 1989) e em princípio condiz com o resultado do presente trabalho. O mesmo foi proposto por KREMERS e SINGH (1980), que observaram ainda a formação de N_3^\bullet por fotólise.



No presente trabalho o radical N_3^\bullet foi observado na ausência de TiO_2 , porém menos da metade do sinal ($I_{\text{N}_3}/I_{\text{TiO}_2+\text{N}_3} = 0,41$), neste caso o radical poderia ser formado por fotólise, ou ainda, pela reação com $^1\text{O}_2$, uma vez que $^1\text{O}_2$ é também formado na ausência de TiO_2 , como será mostrado no item pertinente (5.1.2). Ainda,

de acordo com HARBOUR *et al.* (1982) utilizando outro capturador não houve diferença na formação do aduto com $\bullet\text{OH}$ na ausência ou na presença de N_3^- .

A azida é bastante utilizada em estudos de fotocatalise, com o objetivo de avaliar a influência de oxigênio singlete (RODRÍGUEZ *et al.*, 2015; XIAO *et al.*, 2016). Entretanto, a sua seletividade é debatida, uma vez que é bastante reativa. Assim, os resultados apresentados na literatura sobre a formação do radical N_3^\bullet são discordantes, neste sentido a origem do radical observado não pode ser identificada, mas a presença deste radical pode restringir o uso de NaN_3 como sequestrante em estudos mecanísticos.

5.1.1.8 Efeito dos agentes sequestrantes de ânion radical superóxido: p-benzoquinona e superóxido dismutase

Apesar da p-benzoquinona ser utilizada em diversos estudos como sequestrante de $\text{O}_2^{\bullet-}$ (JO e NATARAJAN, 2015; RODRÍGUEZ *et al.*, 2015; XIAO *et al.*, 2016), foi mencionado no trabalho de RODRÍGUEZ *et al.* (2015) que esta espécie química também pode reagir com o $\bullet\text{OH}$ e com o elétron. Já a superóxido dismutase (SOD) apresenta a seletividade característica de uma enzima. Entretanto, é importante mencionar que, de acordo com a ficha do fabricante, sofre inibição do cianeto, íon hidroxila e peróxido de hidrogênio, espécie esta última que corresponde ao principal produto da sua reação com $\text{O}_2^{\bullet-}$ (Equação 54).

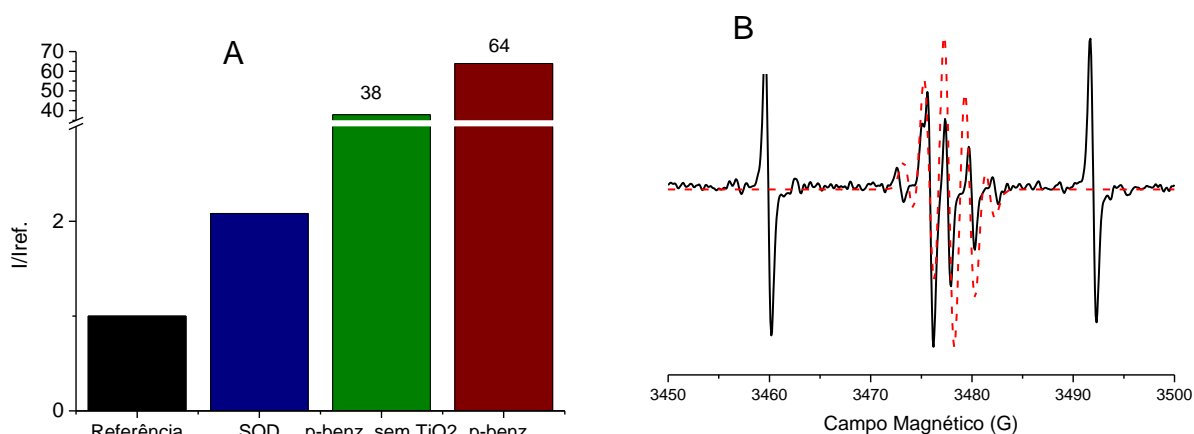


No presente trabalho foi observado um aumento do sinal de DMPO-OH na presença de SOD e um aumento ainda mais expressivo na presença de p-benzoquinona (FIGURA 29 A). Sabe-se que os radicais formados no processo de fotocatalise podem participar de diversas reações, inclusive reagir entre si. Assim, $\text{O}_2^{\bullet-}$ pode reagir com $\bullet\text{OH}$ (equação 28), ou ainda com h^+ (equação 25), em ambos os casos levam a formação de $^1\text{O}_2$. Uma vez que as reações de $\text{O}_2^{\bullet-}$ podem diminuir a concentração de $\bullet\text{OH}$ e h^+ , o aumento no sinal do aduto DMPO-OH na presença de SOD pode ser explicado com base no sequestro de $\text{O}_2^{\bullet-}$. Ainda, uma maior concentração de $\bullet\text{OH}$ e/ou h^+ , na presença de SOD, pode ser devido à formação de

H₂O₂ (Equação 54) que pode produzir \bullet OH por cisão homolítica viabilizada pela fotólise.



FIGURA 29. GRÁFICO DE BARRAS DA INTENSIDADE DO SINAL DE DMPO-OH FORMADO A PARTIR DE UMA SUSPENSÃO DE TiO₂ (0,25 g L⁻¹) COM DMPO (50 mmol L⁻¹) IRRADIADO COM 20 FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO NA PRESENÇA NA PRESENÇA P-BENZOQUINONA E SUPERÓXIDO DISMUTASE NA CONCENTRAÇÃO DE 10 mmol L⁻¹ E 3000 U L⁻¹, RESPECTIVAMENTE E P-BENZOQUINONA NA AUSÊNCIA DE TiO₂ (A) E ESPECTRO DE EPR DE UMA SUSPENSÃO DE TiO₂ (0,25 g L⁻¹) COM TEMP (50 mmol L⁻¹) IRRADIADO COM 20 FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO NA PRESENÇA DE P-BENZOQUINONA E SIMULAÇÃO DA SEMIQUINONA, EM VERMELHO (B)

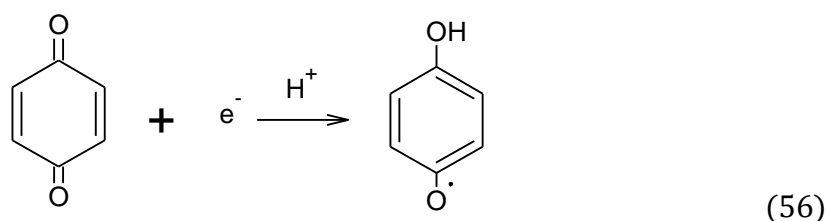
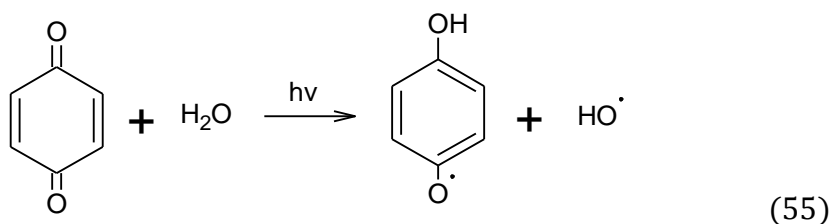


FONTE: Autora (2017)

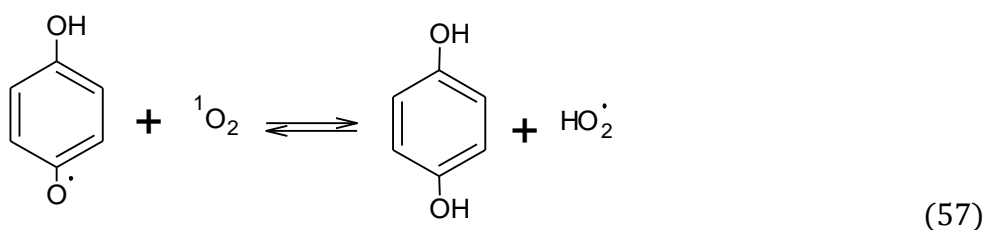
O efeito da p-benzoquinona parece ser um pouco mais complexo uma vez que o aumento do sinal foi muito maior. Tentando explicar o comportamento da p-benzoquinona foi realizado um experimento adicional na ausência de TiO₂ (FIGURA 29 A), constatando-se também uma elevada concentração de DMPO-OH. De acordo com ONONYE *et al.* (1986), p-benzoquinona pode ser fotorreduzida na presença de água, levando a formação de \bullet OH (Equação 55).

Além disto, quinonas são facilmente reduzidas. Segundo RODRÍGUEZ *et al.* (2015) a p-benzoquinona poderia reagir com o elétron da banda de condução, o que também poderia levar a formar de uma semiquinona (Equação 56, EDREVA, 2005). Assim, leva ao aumento na concentração de \bullet OH tanto por diminuir a recombinação

do par elétron e lacuna, deixando o buraco mais disponível, quanto pela formação da semiquinona.



Buscando avaliar a formação de oxigênio singlete, foi realizado um ensaio utilizando o capturador TEMP (as interpretações para oxigênio singlete serão discutidas na seção 5.1.2). Neste experimento foi observado o sinal característico do radical semiquinona ($\alpha_{\text{H}1} = \alpha_{\text{H}2} = \alpha_{\text{H}3} = \alpha_{\text{H}4} = 2,34 \text{ G}$), FIGURA 29 B, o que ressalta a hipótese discutida anteriormente (GUTIERREZ, 1989). Para a simulação foi encontrado $g = 2,005$, $\alpha_{\text{H}1} = 2,003 \text{ G}$, $\alpha_{\text{H}2} = \alpha_{\text{H}3} = 2,005 \text{ G}$ e $\alpha_{\text{H}4} = 1,929 \text{ G}$. Experimentos na ausência de TEMP não resultaram no sinal de tal radical, desta forma acredita-se que $^1\text{O}_2$ participe da reação desestabilizando a semiquinona (Equação 57). Neste sentido, mesmo que seja relatada como sequestrante de O_2^\bullet , a observação feita por EPR contesta seu uso para este fim, uma vez que, o aumento na concentração de $^\bullet\text{OH}$ pode mascarar o efeito do sequestro do O_2^\bullet .

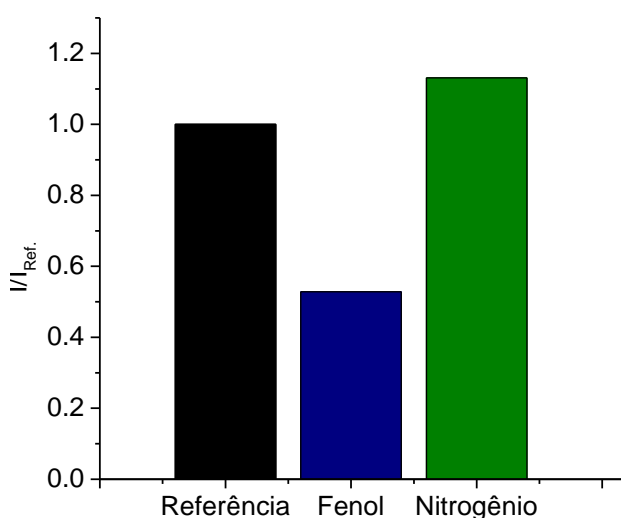


5.1.1.9 Efeito de nitrogênio

Como já mencionado, o processo de fotocatalise heterogênea se inicia com a geração do par elétron/lacuna. O elétron, por sua vez, pode ser sequestrado pelo oxigênio dissolvido, o que deixa o buraco mais disponível para geração de radical hidroxila e leva, concomitantemente, à formação de outras espécies reativas, como $^1\text{O}_2$ e $\text{O}_2^{\bullet-}$. Deste ponto de vista, a presença de oxigênio molecular pode ser decisiva para a ocorrência de outras vias reacionais, assim como a sua ausência pode anular a ação de $^1\text{O}_2$ e $\text{O}_2^{\bullet-}$, sem comprometer a atividade da h^+ e $\bullet\text{OH}$.

Uma forma eficiente de evitar a formação destas espécies ativas de oxigênio é a purga da solução com N_2 , que também age como agente sequestrante de elétrons evitando a recombinação (ZHANG *et al.*, 2009). Neste estudo, a saturação do meio com N_2 não provocou nenhuma alteração relevante no sinal de DMPO-OH, o que justifica o seu uso para avaliar o efeito de buracos e radical hidroxila (FIGURA 30).

FIGURA 30. GRÁFICO DE BARRAS DA INTENSIDADE DO SINAL DE DMPO-OH FORMADO A PARTIR DE UMA SUSPENSÃO DE TiO_2 ($0,25 \text{ g L}^{-1}$) COM DMPO (50 mmol L^{-1}) IRRADIADO COM 20 FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO NA PRESENÇA DE FENOL NA CONCENTRAÇÃO DE 100 mg L^{-1} E MEIO SATURADO COM NITROGÊNIO



FONTE: Autora (2017)

5.1.1.10 Efeito do substrato: Fenol

No estudo envolvendo o substrato modelo (fenol), em concentração 10 vezes superior à utilizada nos ensaios de degradação, foi observada a redução do sinal de radical hidroxila praticamente pela metade do sinal de referência (FIGURA 30), sugerindo que a degradação do fenol tem participação do radical hidroxila ou do buraco. Ensaios adicionais foram realizados para aprofundar este estudo, os quais serão apresentados posteriormente.

5.1.1.11 Considerações sobre íon radical superóxido

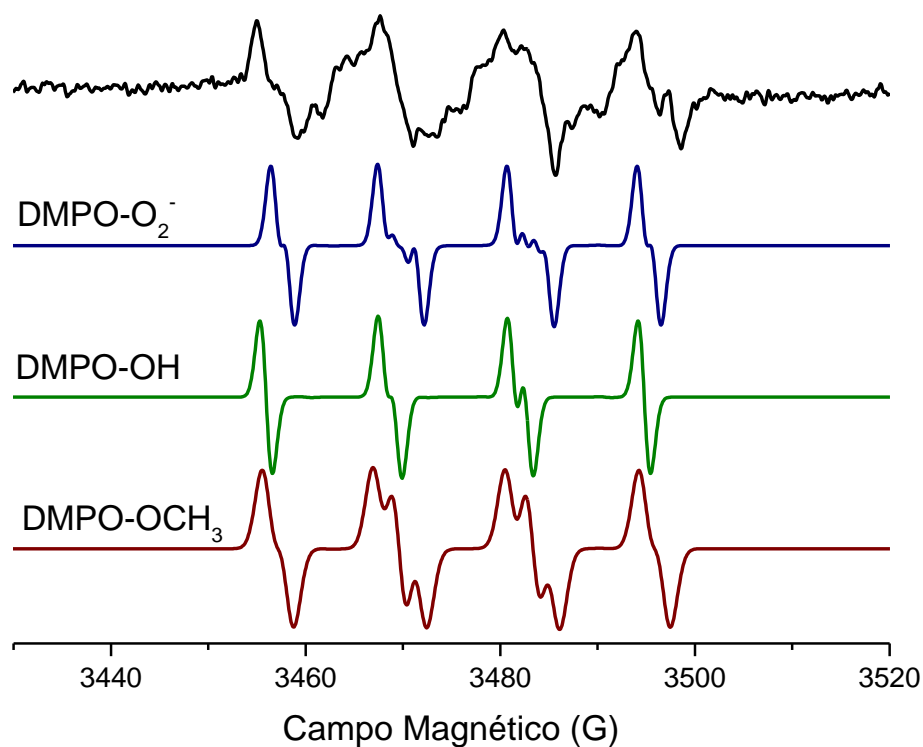
As linhas características do aduto formado entre DMPO e íon radical superóxido (DMPO-OOH) não foram observadas em nenhum dos experimentos realizados. Entretanto, a ausência do sinal não significa necessariamente que o radical não foi formado no meio reacional, pois a cinética de reação entre o $O_2^{\bullet-}$ e DMPO é mais lenta do que a reação do DMPO com $\bullet OH$. Desta forma, se o $O_2^{\bullet-}$ for formado em uma concentração menor que $\bullet OH$, a formação do aduto DMPO-OOH é menos favorecida (FINKELSTEIN, 1980; VILLAMENA *et al.*, 2003; VILLAMENA e ZWEIER, 2002). Além disto, o aduto DMPO-OOH é instável, com tempo de meia-vida menor que 1 min (FINKELSTEIN, 1980; VILLAMENA *et al.*, 2003; VILLAMENA e ZWEIER, 2002), e a oxidação pelo buraco pode ser mais rápida que a redução de O_2 pelo elétron (GRELA *et al.*, 1996), ou seja, antes que $O_2^{\bullet-}$ seja formado a DMPO reage com a h^+ ou $\bullet OH$ formado pela h^+ .

Para tentar contornar tais inconvenientes e verificar a formação de $O_2^{\bullet-}$ foi realizado um experimento em solução aquosa saturada com oxigênio, de maneira a aumentar a concentração relativa de $O_2^{\bullet-}$, e na presença de sequestrante de radical hidroxila (t-butanol), para diminuir a competição pelo DMPO. Entretanto, nestas condições tampouco foi observada a formação do aduto DMPO-OO \bullet . Experimentos adicionais foram realizados diretamente na cavidade do espectrômetro, utilizando-se um laser como fonte de radiação. Nestas condições também não foi possível detectar o sinal do íon radical superóxido. Ainda, um ensaio foi realizado adicionando-se DMPO após irradiação, de forma que o $\bullet OH$ que possui tempo de meia-vida de μs não estivesse mais presente deixando apenas $O_2^{\bullet-}$ para reagir com a DMPO, pois tem tempo de meia-vida bastante superior. Porém, ainda assim não

foi possível observar a formação deste aduto entre $O_2^{\bullet-}$ e DMPO (resultados não apresentados).

É importante salientar que poucos trabalhos demonstram a formação de $O_2^{\bullet-}$ em processos de fotocatalise mediada por TiO_2 utilizando DMPO (DVORANOVÁ *et al.* 2014; KONOVALOVA *et al.* 2004), sendo eles realizados em meio não aquoso, usualmente na presença de acetonitrila. Tendo em vista que $O_2^{\bullet-}$ é instável em água e em outros solventes práticos (HAYYAN *et al.*, 2016), objetivou-se avaliar sua formação em uma mistura de água/ acetonitrila na proporção de 36:64. O espectro obtido é mostrado na FIGURA 31, juntamente com os espectros simulados dos possíveis adutos formados (DVORANOVÁ *et al.*, 2014): DMPO- $O_2^{\bullet-}$ ($g = 2,0067$, $\alpha_N = 13,38$ G, $\alpha_{H1} = 10,94$ G, $\alpha_{H2} = 1,24$ G), DMPO-OH ($g = 2,0073$, $\alpha_N = 13,41$ G, $\alpha_{H1} = 12,05$ G) e DMPO- OCH_3 ($g = 2,0066$, $\alpha_N = 13,72$ G, $\alpha_{H1} = 11,32$ G, $\alpha_{H2} = 1,62$ G), os parâmetros foram obtidos com base no trabalho de DVORANOVÁ *et al.* (2014).

FIGURA 31. ESPECTROS DE EPR DE UMA SUPENSÃO DE TiO_2 ($0,25 \text{ g L}^{-1}$) COM DMPO (50 mmol L^{-1}) EM ÁGUA/ACN (36:64) IRRADIADO COM 20 FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO EM PRETO, E ESPECTROS SIMULADOS DE DMPO- $O_2^{\bullet-}$, DMPO-OH E DMPO- OCH_3



FONTE: Autora (2017)

O sinal obtido com a mistura de solventes é bastante complexo, e apenas com base nas simulações é difícil afirmar a presença do aduto DMPO-O₂^{•-}. Além disto, mesmo que tenha sido formado o radical O₂^{•-}, esse sistema é diferente e não pode ser comparado com resultados de degradação, uma vez que os demais estudos são feitos somente em água.

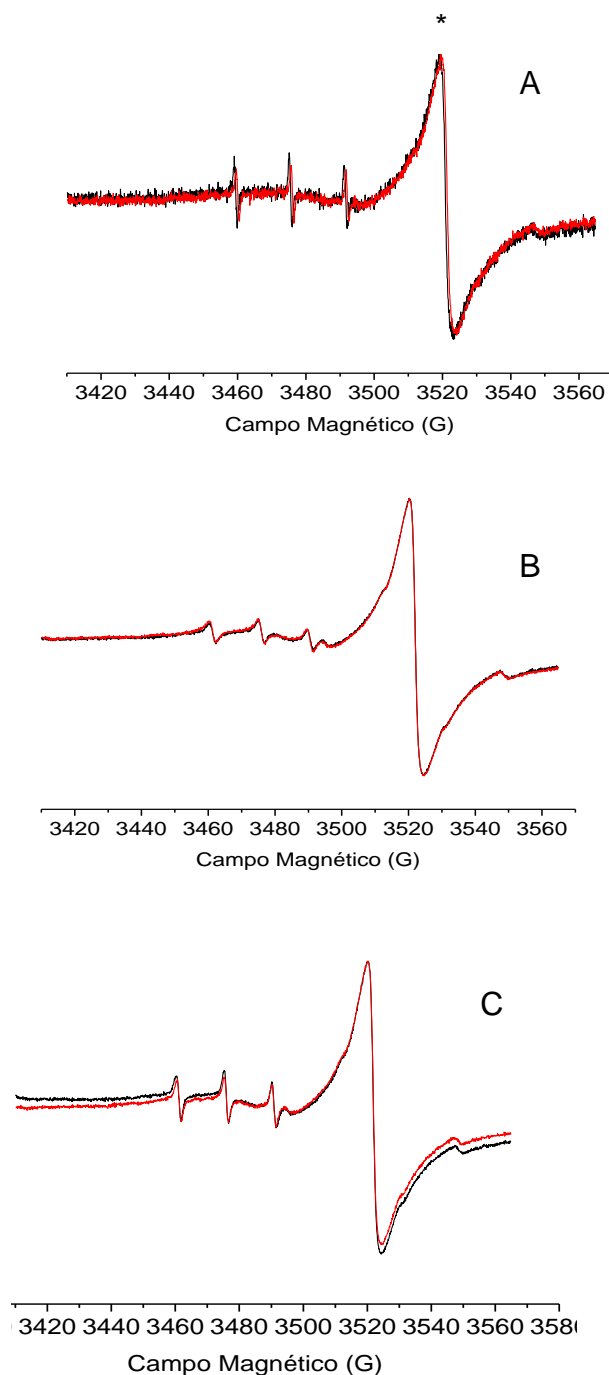
5.1.2 Avaliação da formação de oxigênio singlete (TEMP)

Estudos iniciais foram conduzidos para avaliar a estabilidade da solução de TEMP (2,2,6,6-Tetrametil-4-Piperidona), utilizando-se diclorometano, tolueno e água (ausente de O₂ dissolvido), em relação ao tempo de estocagem a -18 °C. Os resultados (FIGURA 32) mostram o tripleto característico do aduto formado entre TEMP e ¹O₂ (4-oxo-TEMPO) em todas as condições avaliadas, provavelmente em decorrência da sua formação durante a manipulação da TEMP. Nenhuma diferença apreciável foi observada nos diferentes solventes após uma semana de estocagem. O diclorometano foi excluído de testes posteriores devido a dificuldades experimentais.

Os espectros obtidos nos ensaios em sistemas irradiados (subtraídos do branco obtido na ausência de irradiação) na presença de água e tolueno são apresentados nas FIGURAS 33 e 34, respectivamente. Em solução aquosa, aduto 4-oxo-TEMPO somente é observado na presença de oxigênio, o que demonstra a necessidade da sua presença. Assim, o pequeno sinal observado na ausência de oxigênio (40 Flashes) pode ser devido à ressolubilização de O₂ durante o experimento. A inexistência de sinais nos ensaios realizados na ausência de oxigênio demonstra a reatividade nula de TEMP frente aos buracos e outras formas radicalares, tal como apontado por DZWIGAJ E PEZERAT, 1995² (apud LI *et al.* 2014). Para ambos solventes foi observado um aumento de sinal de aproximadamente 2 vezes ao dobrar o número de flashes, o que sugere a existência de uma região linear de formação de ¹O₂.

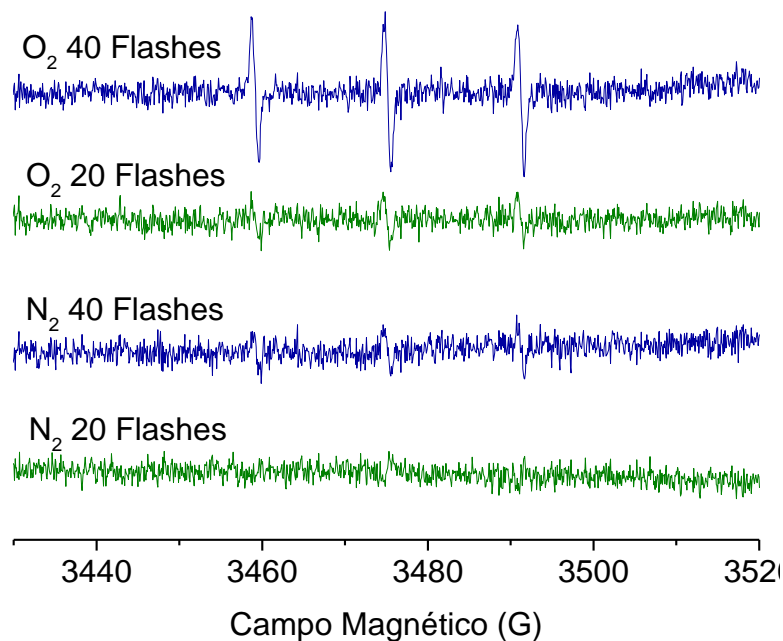
² Dzwigaj, S.; Pezerat, H.; Singlet Oxygen-Trapping Reaction as a Method of ¹O₂ Detection: Role of Some Reducing Agents, *Free Radical Research*, V. 23, p. 103-115, 1995.

FIGURA 32. ESPECTROS DE EPR DE TEMP EM ÁGUA (A), TOLUENO (B) E DICLOROMETANO (C) NO DIA DO PREPARO E APÓS UMA SEMANA DE ARMAZENAMENTO (SOBREPOSTOS E NORMALIZADOS). O SINAL MARCADO COM * É O SINAL DA REFERÊNCIA (Cr^{3+} EM MnO). TEMP (10 mmol L^{-1}) E TiO_2 ($0,25 \text{ g L}^{-1}$)



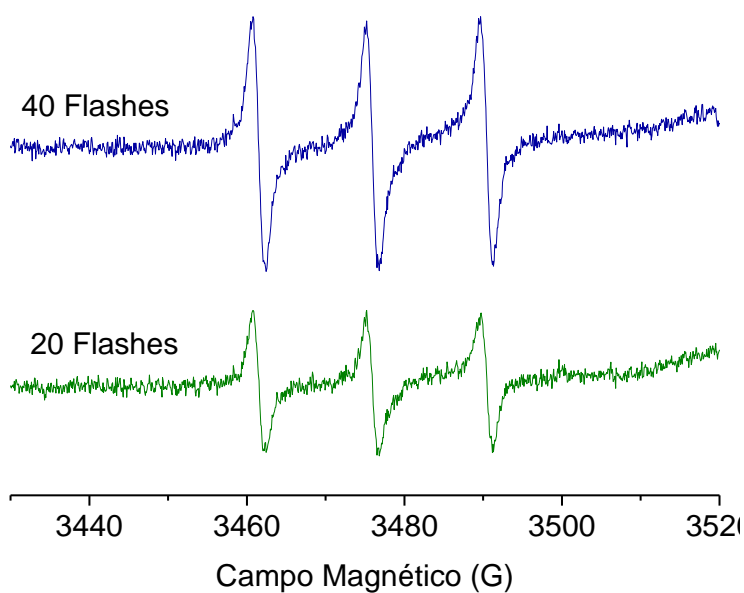
FONTE: AUTORA (2017)

FIGURA 33. ESPECTROS DE EPR COM TEMP (10 mmol L^{-1}) EM UMA SUSPENSÃO DE TiO_2 ($0,25 \text{ g L}^{-1}$) EM ÁGUA SATURADA COM NITROGÊNIO E OXIGÊNIO IRRADIADOS COM 20 E 40 FLASHES



FONTE: Autora (2017)

FIGURA 34. ESPECTROS DE EPR COM TEMP (10 mmol L^{-1}) EM UMA SUSPENSÃO DE TiO_2 ($0,25 \text{ g L}^{-1}$) EM TOLUENO IRRADIADA COM LÂMPADA DE XENÔNIO COM 20 FLASHES E 40 FLASHES

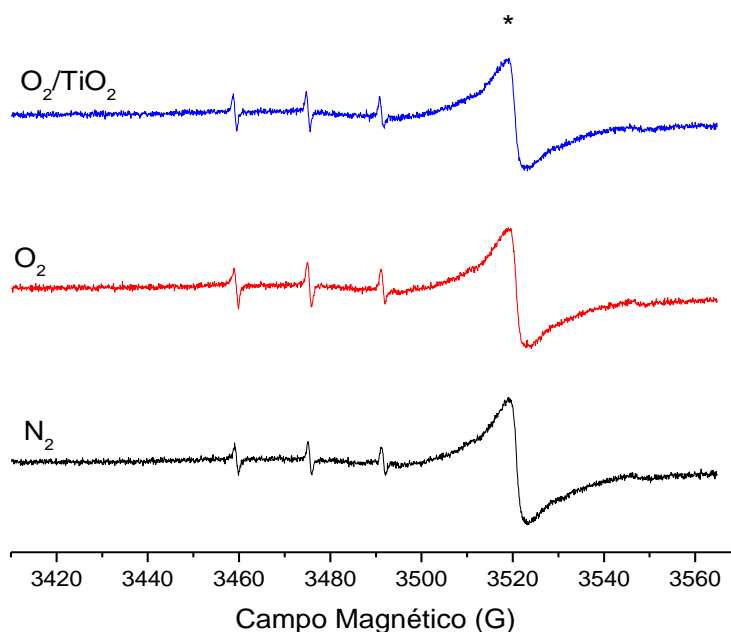


FONTE: Autora (2017)

Nos estudos realizados em tolueno foi observado um sinal de maior intensidade, FIGURA 34, provavelmente devido ao maior tempo de meia-vida do $^1\text{O}_2$ em tolueno, cerca de 10 x maior que em água (SCHWEITZER e SCHMIDT, 2003). Apesar de o tolueno apresentar o melhor sinal de 4-oxo-TEMPO, decidiu-se por utilizar apenas água nos estudos seguintes, uma vez que os ensaios de degradação são feitos neste solvente, sendo assim mais representativo.

Os estudos preliminares com TEMP demonstraram haver a formação do aduto 4-oxo-TEMPO durante o processo fotocatalítico e que a sua formação depende da presença de oxigênio e radiação (FIGURA 33 e 35). Posteriormente, decidiu-se avaliar o efeito do número de flashes e da concentração de TEMP na formação do aduto, utilizando-se um planejamento fatorial 2^2 desenvolvido de acordo com os antecedentes apresentados na TABELA 2. Como resposta foi avaliada a média da intensidade dos três sinais do aduto.

FIGURA 35. ESPECTROS DE EPR DE TEMP EM ÁGUA SATURADA COM OXIGÊNIO/NITROGÊNIO E COM TiO_2 . O SINAL MARCADO COM * É O SINAL DA REFERÊNCIA (Cr^{3+} EM MnO). TEMP (10 mmol L^{-1}) E TiO_2 ($0,25 \text{ g L}^{-1}$)



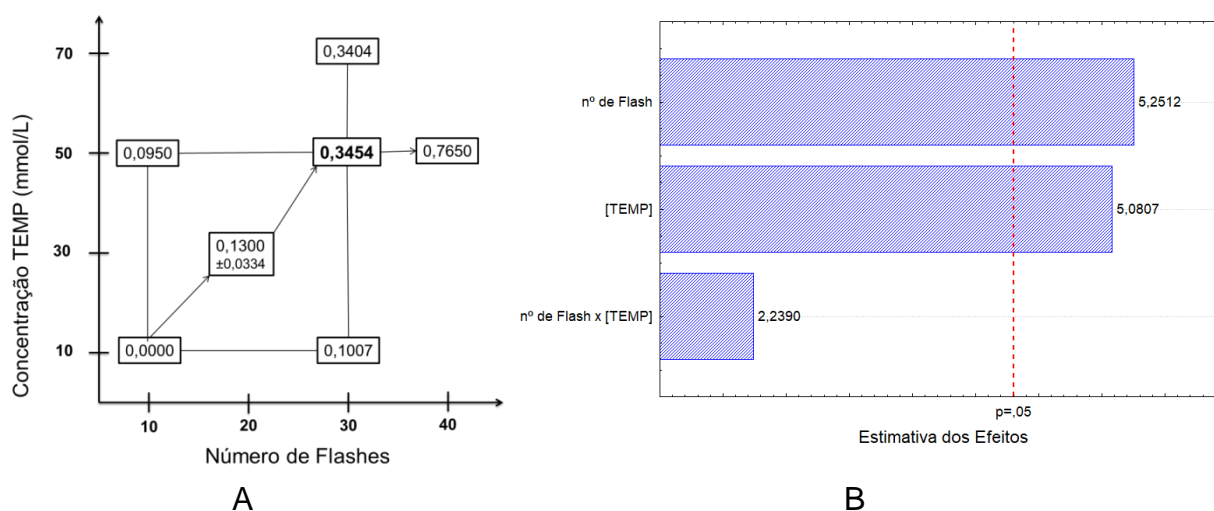
FONTE: Autora (2017)

TABELA 2. PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 DA CONCENTRAÇÃO DE TEMP E NÚMERO DE FLASHES PARA A GERAÇÃO DO ADUTO 4-OXO-TEMPO DURANTE O PROCESSO DE FOTOCATÁLISE

	+	0	-
TEMP (mmol L ⁻¹)	50	30	10
Flashes	30	20	10

A representação geométrica do planejamento (Figura 36 A) e os efeitos apresentados no gráfico de Pareto (Figura 36 B) indicam a existência de um efeito positivo do número de flashes e da concentração de TEMP, sendo o melhor resultado obtido com 30 flashes e concentração de TEMP de 50 mmol L⁻¹. Aumentando-se a concentração de TEMP para 70 mmol L⁻¹ não houve diferença significativa na intensidade do sinal, ao passo que o uso de 40 flashes permitiu praticamente duplicar esta intensidade.

FIGURA 36. REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 (A) E GRÁFICO DE PARETO DOS EFEITOS (B) PARA A FORMAÇÃO DE 4-OXO-TEMPO NO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE



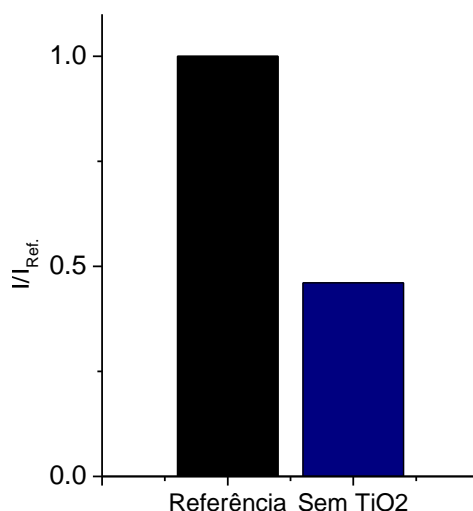
FONTE: Autora (2017)

Tendo em vista que o objetivo da realização das análises por EPR não é somente a avaliação da formação de $^1\text{O}_2$, mas também investigar o efeito da presença de alguns interferentes, a condição escolhida não deve ser nem aquela onde se tenha a máxima intensidade do aduto, uma vez que se um interferente leva a um aumento na concentração de $^1\text{O}_2$ o efeito não poderá ser observado, nem aquela que resulte em intensidade muito baixa, pois neste caso não será observado

o efeito de interferentes que levem a diminuição na concentração de $^1\text{O}_2$. Desta forma, optou-se por utilizar a concentração de 50 mmol L^{-1} de TEMP e 30 flashes nos experimentos seguintes, condição, esta última, que também evita o aquecimento da amostra e o prolongamento do tempo de análise.

Para investigar se o $^1\text{O}_2$ é formado devido aos processos fotocatalíticos foi realizado um ensaio na presença e ausência de TiO_2 (FIGURA 37). Observou-se que na ausência de TiO_2 há a formação de $^1\text{O}_2$, desta forma a radiação utilizada é capaz de promover o pareamento dos elétrons do $^3\text{O}_2$, ou ainda causar a oxidação da TEMP juntamente com oxigênio. Entretanto, na presença de TiO_2 há um aumento na intensidade do sinal do aduto, o que provavelmente deve-se ao fato do processo de fotocatalise estar gerando $^1\text{O}_2$, como vem sendo sugerido em diversos trabalhos.

FIGURA 37. GRÁFICO DE BARRAS DA INTENSIDADE DO SINAL DE 4-OXO-TEMPO FORMADO COM TEMP (50 mmol L^{-1}) IRRADIADO COM 30 FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DA SUSPENSÃO DE TiO_2 ($0,25 \text{ g L}^{-1}$)



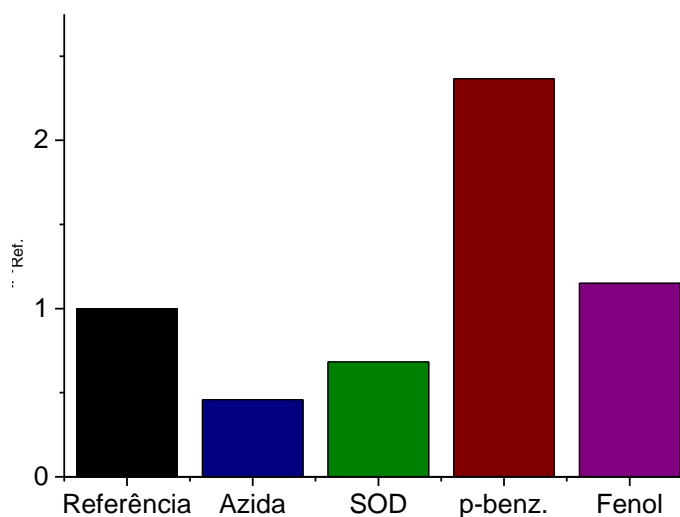
FONTE: Autora (2017)

5.1.2.1 Efeito da presença do agente sequestrante de oxigênio singlete: azida

A azida é bastante utilizada em estudos que buscam avaliar a influência de $^1\text{O}_2$ nos processos de fotocatalise, em função do seu forte efeito sequestrante. No presente estudo foi avaliada a formação de $^1\text{O}_2$ na presença de NaN_3 , observando-se a diminuição no sinal de 4-oxo-TEMPO (FIGURA 38). Na seção 5.1.1.7, estudo

com DMPO, foi identificada a formação do radical N_3^\bullet , mas o mecanismo pelo qual é formado não foi determinado. A constatação da reação de N_3^- com 1O_2 poderia reforçar a hipótese de que o radical é formado por esta via, como apontado por HARBOUR *et al.* (1982). Em alternativa, KALYANARAMANS *et al.* (1985) propõem que o radical N_3^\bullet reage com O_2 formando óxidos nitrosos, neste sentido N_3^- serve tanto como sequestrante de $^\bullet OH$ como 1O_2 , uma vez que poderia reagir com $^\bullet OH$ levando a formação de N_3^\bullet o qual posteriormente sequestraria O_2 . Em razão da incerteza com relação ao mecanismo de geração do N_3^\bullet e, principalmente, com relação ao seu efeito no processo de fotocatalise, o uso deste agente sequestrante de 1O_2 parece inadequado.

FIGURA 38. GRÁFICO DE BARRAS DA INTENSIDADE DO SINAL DE 4-OXO-TEMPO FORMADO A PARTIR DE UMA SUSPENSÃO DE TiO_2 (0,25 g L⁻¹) COM TEMP (50 mmol L⁻¹) IRRADIADO COM 30 FLASHES DA LÂMPADA DE XENÔNIO NA PRESENÇA DE AZIDA (100 mmol L⁻¹), SOD (3000 U L⁻¹), P-BENZOQUINONA (1 mmol L⁻¹) E FENOL (100 mg L⁻¹)



FONTE: Autora (2017)

5.1.2.2 Efeito da presença dos agentes sequestrantes de íon radical superóxido: superóxido dismutase e p-benzoquinona

A superóxido dismutase (SOD) e a p-benzoquinona são utilizadas como sequestrantes de $O_2^{\bullet -}$. Assim esperava-se que na presença de ambas houvesse uma supressão na intensidade do sinal do aduto 4-oxo-TEMPO, já que diversas vias de formação de 1O_2 através de $O_2^{\bullet -}$ são propostas, como mostrado anteriormente

nas reações de 25 a 29 (seção 2.2.5). Na presença de SOD houve a diminuição do sinal (FIGURA 38), o que sugere que uma parte do $^1\text{O}_2$ deve realmente ser formado pelo $\text{O}_2^{\bullet-}$, mesmo que não tenha sido identificado tal radical nos estudos envolvendo DMPO.

O resultado observado na presença de p-benzoquinona mostra um significativo incremento no sinal do 4-oxo-TEMPO, o que, pelo menos em princípio, indica um aumento na geração de $^1\text{O}_2$ (FIGURA 38). Uma explicação admissível deriva da capacidade da p-benzoquinona para absorção de radiação visível, o que pode levar à geração de um estado excitado com capacidade para transferir energia para o $^3\text{O}_2$, levando a formação de $^1\text{O}_2$. Esta análise parece um tanto contraditória, visto que anteriormente foi proposta a reação da semiquinona com $^1\text{O}_2$. O que deve ocorrer, no entanto, é a competição entre água e $^3\text{O}_2$ para reagir com a p-benzoquinona no estado excitado. Além disto, a p-benzoquinona poderia aceitar elétrons da banda de condução para formar a semiquinona, como sugerido anteriormente. E ainda, agindo como sensibilizante, pode oxidar o próprio capturador (NARDI *et al.*, 2014).

Em função destas observações, é difícil afirmar se uma reação prevalece em relação à outra. Entretanto, pode-se assegurar que a p-benzoquinona não é uma boa escolha como sequestrante de $\text{O}_2^{\bullet-}$, em função do seu efeito frente à geração de $^{\bullet}\text{OH}$ e $^1\text{O}_2$.

5.1.2.3 Efeito da presença do substrato: Fenol

O estudo na presença do substrato modelo foi realizado para avaliar se o $^1\text{O}_2$ influencia na sua degradação. Não se verificou variação no sinal do aduto, o que em princípio poderia significar que o mesmo não auxilia na sua degradação (FIGURA 38). Apesar disto, estudos complementares foram realizados utilizando sequestrantes e ainda em meio saturado e ausente de oxigênio, os quais serão discutidos nas seções seguintes.

5.2 DEGRADAÇÃO FOTOCATÁLITICA DO SUBSTRATO MODELO

Em razão de o presente trabalho estar mais focado no processo do que no substrato, os processos fotocatalíticos foram aplicados na degradação de um modelo, selecionado com base nos seguintes critérios:

- i) ser um poluente ambiental de relevância
- ii) se mostrar resistente frente a processos biológicos convencionais
- iii) ser de fácil monitoramento
- iv) possuir abundante informação acerca da sua degradação por fotocátalise, de maneira a facilitar a interpretação dos resultados.

Dentre as várias alternativas foi selecionado o fenol, uma das espécies químicas mais utilizadas no meio industrial (GAMI *et al.*, 2014) e que, portanto, aparece como resíduo em diversos processos industriais. Em razão da sua bem documentada toxicidade e resistência frente a processos biológicos tradicionalmente utilizados no tratamento industrial, muitos estudos têm avaliado a sua degradação por processos de oxidação avançada (SUZUKI *et al.*, 2015), incluindo a fotocátalise heterogênea (GÓRSKA *et al.*, 2009).

Em geral, aspectos cinéticos e mecanísticos têm sido avaliados de forma aprofundada (MINERO *et al.* 2000; CHUN *et al.* 2000; PEIRÓ *et al.*, 2001; CHIOU *et al.* 2008), o que tem permitido, inclusive, utilizar fenol como modelo para avaliar a especificidade de fotocatalisadores (RYU e CHOI, 2008) e verificar o efeito de substituintes (BOUGHELOUM e MESSALHI, 2009; XIAO *et al.*, 2016). Desta forma, fenol pode ser considerado um bom modelo para avaliar aspectos mecanísticos da fotocátalise heterogênea.

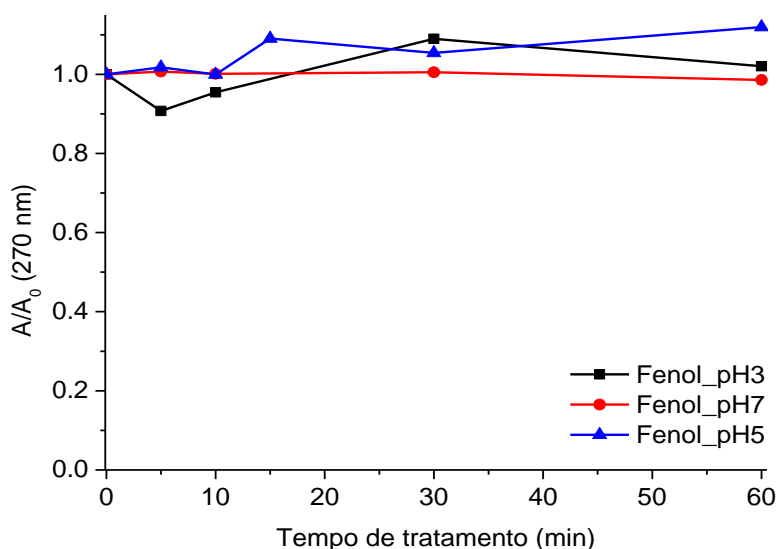
5.2.1 Adsorção no fotocatalisador

Apesar de ainda não existir consenso em relação ao mecanismo de degradação por fotocátalise heterogênea, supõe-se que a primeira etapa corresponda à adsorção de espécies na superfície do fotocatalisador, incluindo o substrato, água, oxigênio e outras substâncias presentes no meio (HERRMANN, J.-M., 2010; HERRMANN, J. M., 2010; ZIOLLI e JARDIM, 1998). O processo de

adsorção depende de diversos fatores, marcadamente do pH, que, além de influenciar as características da superfície do catalisador, pode modificar a estrutura do substrato, em decorrência de alterar o equilíbrio de protonação/desprotonação.

TiO₂ é um óxido anfótero com ponto isoelétrico em pH aproximadamente 6,9. Assim, em valores de pH < 6,9 (Equação 47 seção 5.1.1.2) a sua superfície deve estar carregada positivamente, enquanto que em pH > 6,9 (Equação 48 seção 5.1.1) a sua superfície é essencialmente negativa (GAYA e ABDULLAH, 2008), o que pode influenciar diversas reações superficiais. Neste estudo preliminar, a adsorção de fenol na superfície do TiO₂ foi avaliada por espectroscopia UV-vis em diferentes valores de pH (3, 5 e 7), utilizando-se 200 mL do substrato na concentração de 10 mg L⁻¹ e 50 mg de TiO₂ (FIGURA 39).

FIGURA 39. AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DO FENOL NO TiO₂ EM FUNÇÃO DO pH



FONTE: Autora (2017)

Inicialmente, é importante salientar que o sinal espectral do fenol (pKa = 9,65) praticamente não se modifica com as mudanças de pH. Os resultados desta avaliação demonstram que o fenol não é significativamente adsorvido na superfície do TiO₂ (FIGURA 39), o que está de acordo com as observações de PALMISANO *et al.* (2007). Nos valores de pHs estudados o fenol está eletricamente neutro, já o TiO₂, deve estar positivamente carregado em pH 3 e 5 e neutro em pH 7. Apesar da adsorção não ser significativa em nenhum destes pHs estudados, aparentemente

em pH 3 nos primeiros minutos há uma leve diminuição na intensidade do fenol, posteriormente retornando aos valores iniciais. Em seu estudo MONTROYA *et al.* (2014) encontraram que a adsorção do fenol em solução aquosa no TiO₂ anatase é predominantemente física, sendo somente 4,7 % dos sítios ativos ligados quimicamente ao fenol (ligação entre o oxigênio do fenol e o titânio).

Segundo PALMISANO *et al.* (2007) o processo de adsorção é favorecido para espécies aromáticas com substituintes retiradores de elétrons (-NO₂, -CN) e desfavorecida na presença de grupos doadores de elétrons, os quais geram uma densidade eletrônica que dificulta a adsorção, o que explicaria a pouquíssima adsorção do fenol. Por outro lado, ZIOLLI e JARDIM (1998) discutem que em presença de água a superfície do dióxido de titânio se apresenta coberta por grupos hidroxilas, tornando-se hidrofílico. Assim, deveria ser esperada maior adesão de moléculas mais hidrofílicas à superfície do fotocatalisador, porém é importante lembrar que, mesmo que o TiO₂ se torne hidrofílico, deve haver uma competição pelas moléculas entre o TiO₂ e água.

De acordo com estudos da literatura o radical hidroxila se forma na superfície do fotocatalisador, podendo degradar, somente, substratos que se encontram adsorvidos. Entretanto, para substratos que apresentam baixa adsorção, postula-se que a degradação possa acontecer nas proximidades da superfície do catalisador.

5.2.2 Degradação por fotólise

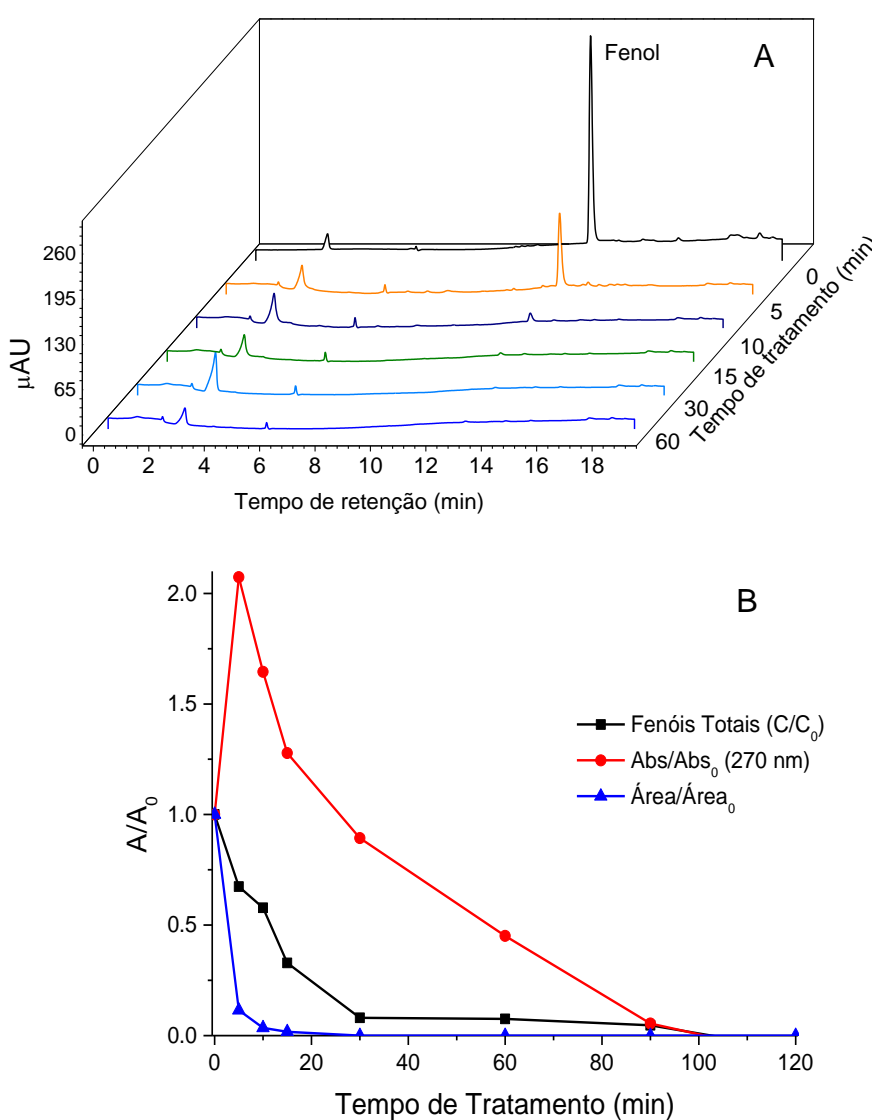
Em função dos processos em estudo serem assistidos por radiação, interessou em primeiro lugar verificar o efeito dos processos de fotólise na degradação do substrato modelo. Os estudos foram realizados em solução aquosa de fenol, em concentração de 10 mg L⁻¹ e sem ajuste de pH (6,4), utilizando-se radiação UV-A e UV-C.

No processo assistido por radiação UV-C foi constatada a rápida degradação de fenol, o que permitiu remoção praticamente completa do seu sinal cromatográfico em tempos de reação de 10 min (FIGURA 40 A). Com base nos resultados da análise cromatográfica, e levando-se em consideração uma cinética de pseudo-primeira ordem, foi calculada uma constante cinética (k_{obs}) de 0,00393 s⁻¹ ($R^2 = 0,99$).

Além disso, o monitoramento espectral permitiu verificar um importante aumento de sinal nos primeiros minutos de tratamento, sugerindo a formação de

subprodutos com maior absortividade molar na região monitorada (270 nm) (FIGURA 40 B). A partir de 30 min de irradiação o sinal decai progressivamente, evidenciando ausência de espécies de caráter aromático. De acordo com observações de CHUN *et al.*, 2000, fenol é rapidamente degradado por fotólise UV-C, produzindo formas poliméricas que permanecem por longos tempos de tratamento e redundam em taxas de mineralização inferiores a 10% em tratamentos de até 100 min.

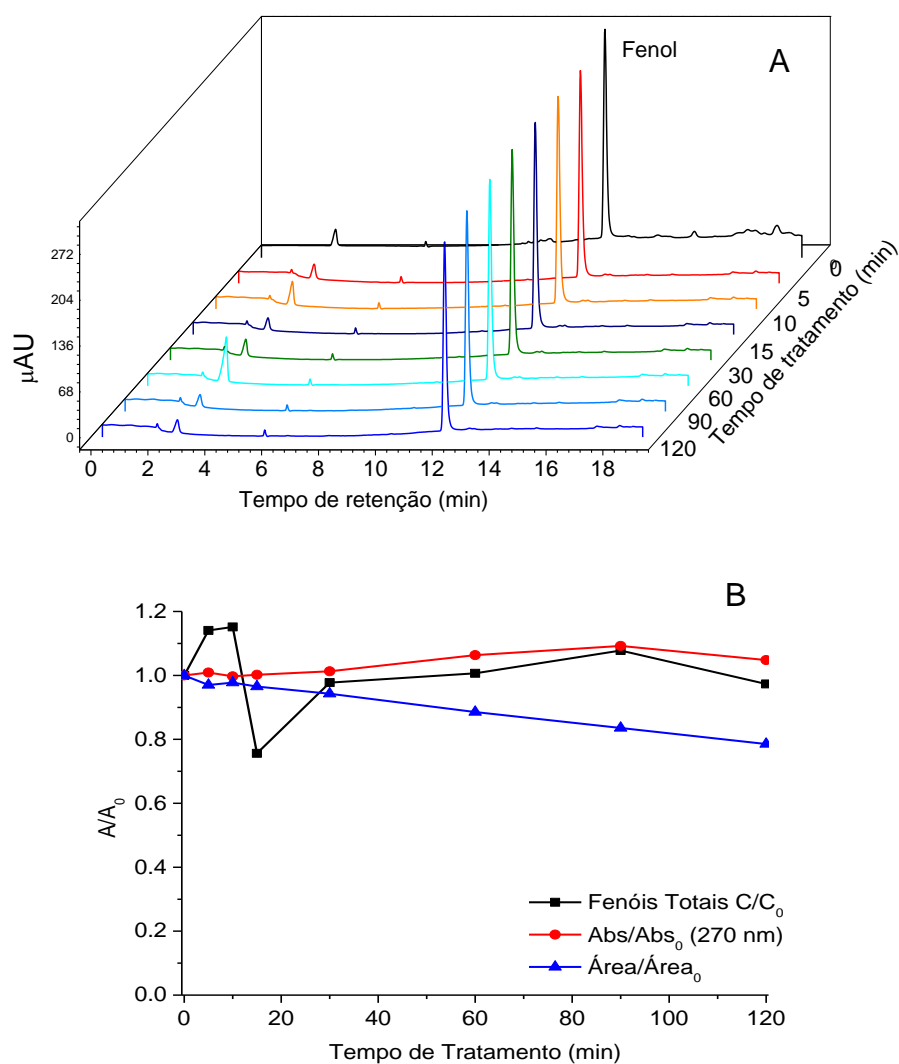
FIGURA 40. MONITORAMENTO DA FOTÓLISE UV-C DO FENOL 10 mg L⁻¹ EM pH 6,4 (A) CROMATOGRAMAS EM TEMPOS DE 0 A 60 min (B) TEOR DE FENÓIS TOTAIS, DADOS ESPECTRAIS E CROMATOGRÁFICOS



FONTE: Autora (2017)

Nos estudos envolvendo o processo de fotólise UV-A foi constatada uma degradação pouco significativa do fenol, o que se manifestou como remoção inferior a 20% do pico cromatográfico (FIGURA 41 A) e k_{obs} de $1,36 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para uma reação de ordem 0, $R^2 = 0,92$. O monitoramento espectrofotométrico (FIGURA 41 B) evidenciou ligeiras modificações na região monitorada, enquanto que o teor de fenóis totais aumentou nos primeiros 15 min de tratamento, decaiu em 20 min e se manteve estável entre 30 e 120 min, provavelmente em decorrência da evolução de subprodutos com caráter fenólico.

FIGURA 41. MONITORAMENTO DA FOTÓLISE UV-A DO FENOL 10 mg L^{-1} EM pH 6,4 (A) CROMATOGRAMAS EM TEMPOS DE 0 A 120 min (B) TEOR DE FENÓIS TOTAIS, DADOS ESPECTRAIS E CROMATOGRÁFICOS



FONTE: Autora (2017)

5.2.3 Degradação por fotocatalise

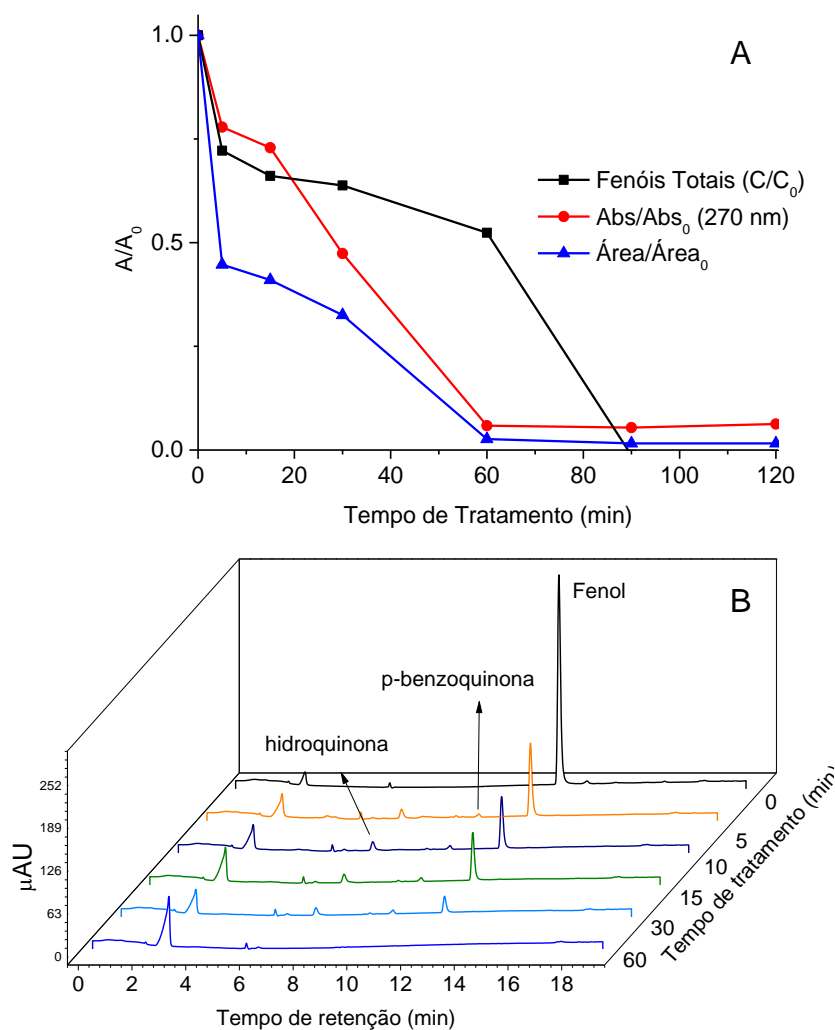
Os estudos de degradação fotocatalítica do substrato em estudo foram realizados nas seguintes condições: massa de fotocatalisador: 50 mg, como previamente otimizado pelo grupo (VAZ, 2004); Substrato: 200 mL, 10 mg L⁻¹; e pH sem ajuste, aproximadamente 6,5. Apesar do fenol não ser adsorvido no TiO₂, o processo fotocatalítico foi iniciado após 5 min de agitação no escuro.

No processo mediado por radiação UV-A a degradação de fenol se mostrou rápida, permitindo a completa degradação do substrato e dos subprodutos de degradação em tempos de reação de 60 min (FIGURA 42 A e B), com uma constante de velocidade de pseudo-primeira ordem de 8,68 h⁻¹ (R² = 0,911). A rápida degradação de fenol também foi observada por GÓRSKA *et al.* (2009) e CHIOU *et al.* (2008), entretanto com constantes de velocidades inferiores (1,49 h⁻¹ e 0,72 h⁻¹, respectivamente), provavelmente em decorrência de diferentes condições experimentais em relação ao presente trabalho (volume do reator, fonte de radiação temperatura, comprimento de onda, concentração).

Em tempos de reação da ordem de 10 min foi observada a formação de um precipitado marrom que desapareceu em maiores tempos de reação. Provavelmente se trate da formação de espécies poliméricas de fenol, assim como observado por PEIRÓ *et al.* (2001), que identificou 3 dímeros por GC/MS.

Nos cromatogramas apresentados na FIGURA 42 B é possível verificar o surgimento de subprodutos da degradação do fenol, com baixa intensidade e menores tempos de retenção. Um pico registrado em 7,67 min pode indicar a presença de hidroquinona, enquanto que o sinal registrado em 10,17 min coincide com o tempo de retenção da p-benzoquinona, ambos relatados na literatura como produtos da reação do fenol com radical hidroxila (PALMISANO *et al.*, 2007; PEIRÓ *et al.*, 2001; SUZUKI *et al.*, 2015). Ainda existe a possibilidade de ter sido formado o produto meta substituído (resorcinol), pois no mesmo tempo de retenção apresentado pelo padrão de resorcinol é observada a presença de uma série de picos de baixa intensidade. Trata-se de uma observação preliminar que precisaria de estudos mais aprofundados, uma vez que se admite que a hidroxilação de benzeno substituído com grupos doadores de elétrons leve majoritariamente à formação de subproduto *orto* e *para* (PALMISANO *et al.*, 2007).

FIGURA 42. MONITORAMENTO DA FOTOCATÁLISE UV-A DO FENOL (10 mg L⁻¹ EM pH 6,5) (A) TEOR DE FENÓIS TOTAIS, DADOS ESPECTRAIS E CROMATOGRÁFICOS (B) CROMATOGRAMAS EM TEMPOS DE 0 A 60 min

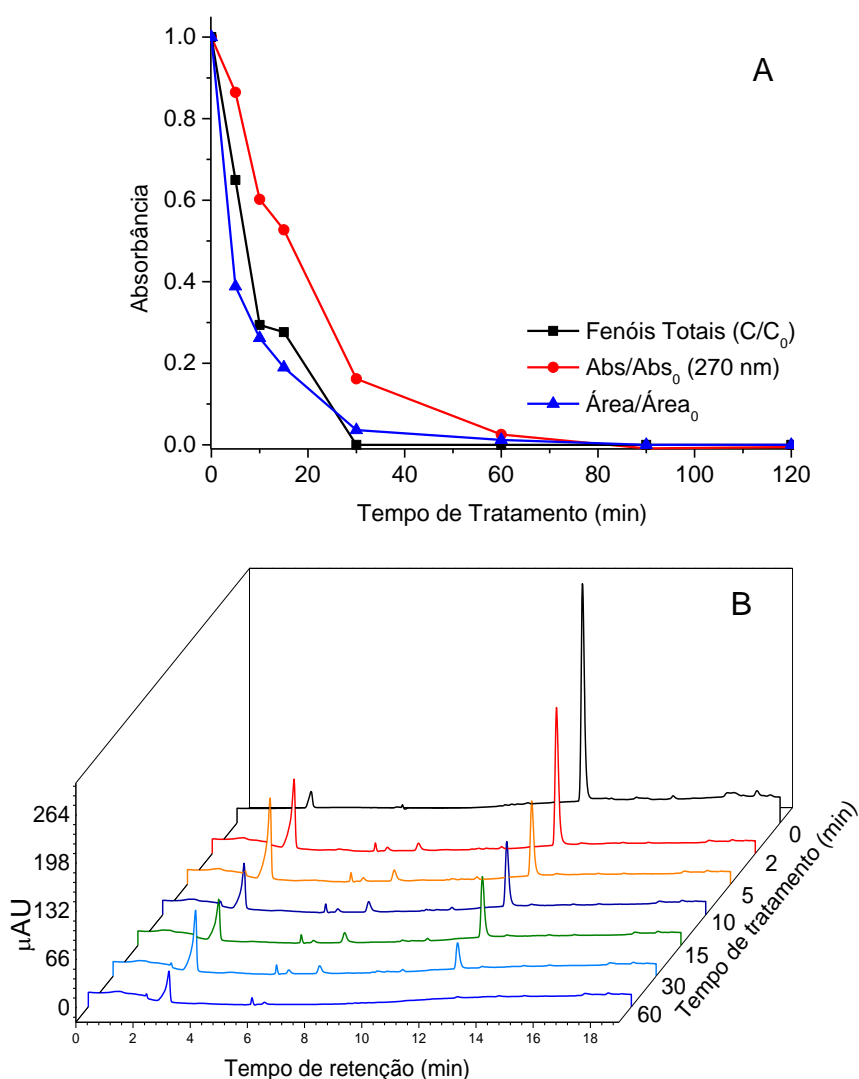


FONTE: Autora (2017)

De acordo com SUZUKI *et al.* (2015) o fenol sofre hidroxilação em *orto*, produzindo o catecol, e/ou em *para*, produzindo a hidroquinona, a qual leva à formação de p-benzoquinona. Ainda de acordo com RICHARD e BOULE (1995), o radical hidroxila oxida principalmente em posição *orto* e o buraco em *para*, devido à orientação das moléculas adsorvidas no catalisador (CANLE L. *et al.*, 2005). Desta forma, poderia se assumir que a degradação do fenol se dá pelo buraco, já que não é observada a formação de catecol, entretanto o catecol possui baixa sensibilidade no método analítico utilizado o que dificulta sua identificação. Além disto, estudos posteriores com sequestrantes demonstram haver grande influência do radical hidroxila na degradação.

A fotocatalise UV-C (FIGURA 43 A e B) se processa de forma mais lenta em relação à fotólise UV-C, o que faz com que o desaparecimento do pico cromatográfico do fenol seja verificado após 30 min de tratamento, ao invés de 5 min na fotólise. Neste caso, não se observa aumento do sinal espectral em nenhum tempo monitorado, o que sugere a existência de um mecanismo de degradação diferente. De acordo com CHUN *et al.* (2000) na ausência do fotocatalisador é formada uma quantidade maior de formas poliméricas de fenol, enquanto que em condições de fotocatalise heterogênea há uma maior mineralização.

FIGURA 43. MONITORAMENTO DA FOTOCATÁLISE UV-C DO FENOL (10 mg L^{-1} EM pH 6,5) (A) TEOR DE FENÓIS TOTAIS, DADOS ESPECTRAIS E CROMATOGRÁFICOS E (B) CROMATOGRAMAS EM TEMPOS DE 0 A 60 min



FONTE: Autora (2017)

A constante cinética de pseudo-primeira ordem do processo foi $0,00335 \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 0,9991$), valor bastante próximo ao relatado por SUZUKI *et al.* (2015) em estudos similares ($0,00130 \text{ s}^{-1}$). Mesmo que a fotocatalise UV-C se processe mais rapidamente do que o processo assistido por radiação UV-A, esta última condição foi selecionada para estudos subsequentes, de maneira a diminuir a influência da fotólise UV-C.

5.2.3.1 Cinética de degradação do fenol por fotocatalise UV-A

O ajuste cinético das reações de fotocatalise heterogênea tem sido bastante estudado, em função de contribuir com o entendimento do mecanismo pelo qual a degradação acontece. Em geral, admite-se que a fotocatalise heterogênea obedece ao mecanismo de Langmuir–Hinshelwood. Entretanto deve-se tomar bastante cuidado ao interpretar os dados cinéticos, uma vez que o simples ajuste da equação não significa necessariamente que segue tal mecanismo, conforme discutido por EMELINE *et al.* (2005) e OHTANI (2008).

O mecanismo de Langmuir-Hishelwood é utilizado em catálise heterogênea quando a reação ocorre entre duas espécies quimiossorvidas no mesmo sítio de adsorção (LEVINE, 2009). Para ser valido esse mecanismo, a superfície do catalisador deve ser uniforme e o equilíbrio de adsorção-dessorção muito mais rápido que a reação. Sendo assim, a adsorção deve ser a etapa determinante da velocidade de reação, com pouca influencia da intensidade da radiação (OHTANI, 2008).

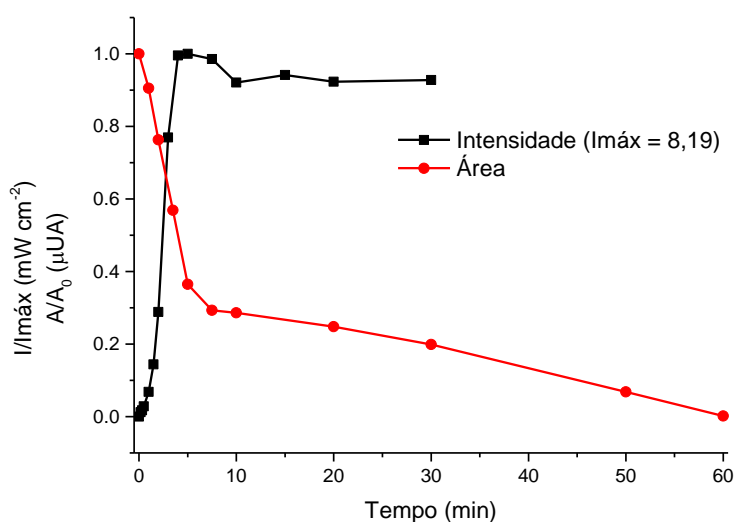
Segundo OHTANI (2008), se uma equação cinética de primeira ordem for adotada para reações em superfície, deve ser considerada a concentração da espécie adsorvida e não em solução. Assim, a concentração em solução somente poderá ser considerada nos casos em que a concentração for extremamente baixa (da ordem de $10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$, HERRMANN, 1999), caso em que a concentração em solução é praticamente a mesma da espécie adsorvida.

Adicionalmente, ZANGENEH *et al.* (2015) demonstram que existe uma relação entre a cinética do processo e a intensidade de radiação UV. Para baixas intensidade (20 mW cm^{-2}), a degradação tem perfil de primeira ordem e a velocidade de reação aumenta com o aumento da intensidade, até um limite em que a intensidade não influencia mais o processo. Por sua vez, OHKO *et al.* (1998)

observaram uma relação inversa entre o rendimento quântico do processo de degradação de acetaldeído gasoso e o número de fótons absorvidos. Além disto, observaram uma mudança no mecanismo de reação com o aumento da intensidade de radiação. Com base nestas observações, pode-se afirmar que nem todas as degradações fotocatalíticas seguem o mecanismo de Langmuir-Hishelwood e que nem todos os processos podem ser descritos por cinéticas de primeira ordem.

De acordo com os resultados apresentados na FIGURA 44, o perfil da degradação de fenol se altera durante a fotocatalise UV-A, o que pode demonstrar mudanças na degradação, influenciadas, por exemplo, pela presença dos subprodutos de degradação (CHEN e RAY, 1999) e pela intensidade da fonte de radiação (ZANGENEH *et al.*, 2015; SAKAI *et al.*, 2003), que mudou no decorrer da fotocatalise.

FIGURA 44. MONITORAMENTO DA FOTOCATÁLISE UV-A DO FENOL E INTENSIDADE DE RADIAÇÃO UV-A (320 - 390 nm) DA LÂMPADA DE VAPOR DE MERCÚRIO, MEDIDO A 5 cm DA LÂMPADA

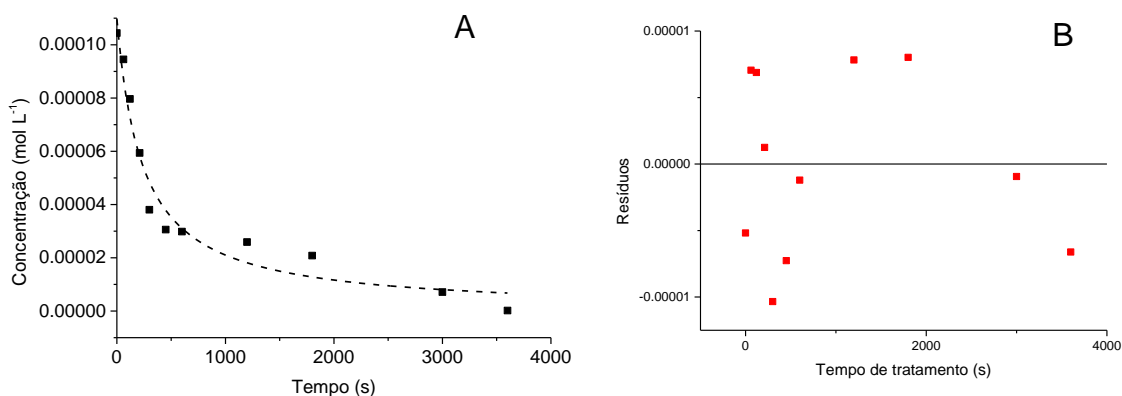


FONTE: Autora (2017)

Uma vez que a intensidade da radiação variou durante a degradação e devido a complexidade do sistema, o perfil de concentração em função do tempo não pode ser ajustado a uma equação de velocidade de ordem determinada. Entretanto, na tentativa de melhor entender o mecanismo, bem como extrair um valor numérico que facilite a comparação dos processos, o perfil de degradação foi ajustado a uma

equação de segunda ordem ($k = 38,45 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $R^2 = 0,958$), pois apresentou o melhor ajuste e aleatoriedade dos resíduos (FIGURA 45 A e B).

FIGURA 45. PERFIL DE DEGRADAÇÃO POR FOTOCATÁLISE UV-A DO FENOL AJUSTADO A UMA EQUAÇÃO CINÉTICA DE SEGUNDA ORDEM (A) E GRÁFICO DE RESÍDUOS (B)



FONTE: Autora (2017)

Os resultados obtidos até agora estão de acordo com MONTTOYA *et al.* (2014) e EMELINE *et al.* (2000), que indicam que a degradação depende da concentração de fenol e do fluxo de fótons. Ainda, nesse estudo, utilizando o modelo cinético Direto-Indireto, MONTTOYA *et al.* (2014) constata que o fenol em solução aquosa é degradado por uma combinação dos dois mecanismos, ou seja, é degradado diretamente pelo buraco foto gerado bem como pelo buraco capturado na superfície, na forma de TiO^\bullet e TiOH^\bullet , sendo que a velocidade de degradação indireta é uma ordem de magnitude maior que a velocidade de degradação direta.

5.2.4 Efeito da presença de oxigênio na degradação fotocatalítica

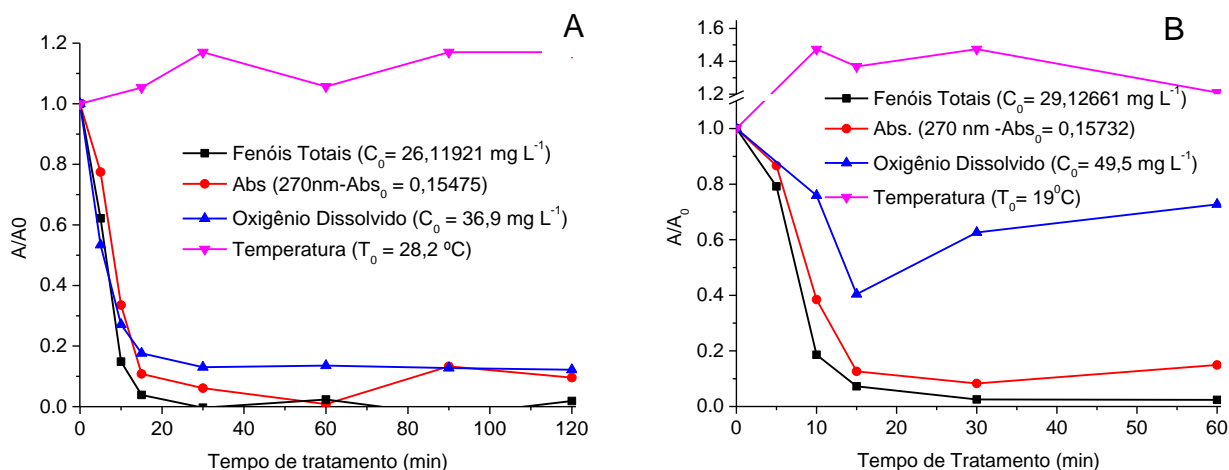
O oxigênio dissolvido (O_2) desempenha um papel importante nos processos fotocatalíticos, visto que serve como sequestrante de elétrons, diminuindo a recombinação do par elétron/lacuna e, portanto, favorecendo a formação de radical hidroxila. Adicionalmente, diversos estudos relatam a formação de outras espécies ativas a partir do íon radical superóxido formado pelo sequestro de elétrons, como $^1\text{O}_2$, HO_2^\bullet e H_2O_2 , que podem reagir diretamente com o substrato ou ainda levar à formação de $^\bullet\text{OH}$ (SCHNEIDER *et al.*, 2014). Desta forma, estudos foram realizados

para verificar o efeito da presença de oxigênio na eficiência do processo de fotocatalise heterogênea.

Nos sistemas saturado de oxigênio (C_0 de 37 mg L^{-1}) e oxigenado (C_0 de 45 mg L^{-1}) a degradação procede rapidamente, o que permite a completa degradação de fenol em tempos de reação da ordem de 10 min, assim como praticamente a completa degradação de formas fenólicas em tratamentos de aproximadamente 30 min (FIGURA 46 A e B). É ainda importante notar que a degradação do fenol se dá juntamente com o consumo do oxigênio. Na fotocatalise em sistema saturado de oxigênio (FIGURA 46 A), ambas as cinéticas caminham juntas, sendo que depois da completa degradação do substrato não há variação na concentração de oxigênio. O mesmo é observado na fotocatalise com oxigenação contínua (FIGURA 46 B), onde é observado que a concentração de oxigênio só aumenta após a degradação completa do fenol.

Para melhor entender o consumo de oxigênio durante a reação, uma solução saturada de oxigênio foi agitada durante 2 horas realizando-se medidas da concentração residual de oxigênio a cada 10 min. Nestas condições a perda de oxigênio dissolvido em 30 min foi da ordem de 40%, enquanto que no processo de fotocatalise esta diminuição foi de aproximadamente 90%. Trata-se de uma observação que sugere que o oxigênio seja consumido durante a degradação do substrato, nas diversas reações em que pode estar envolvido.

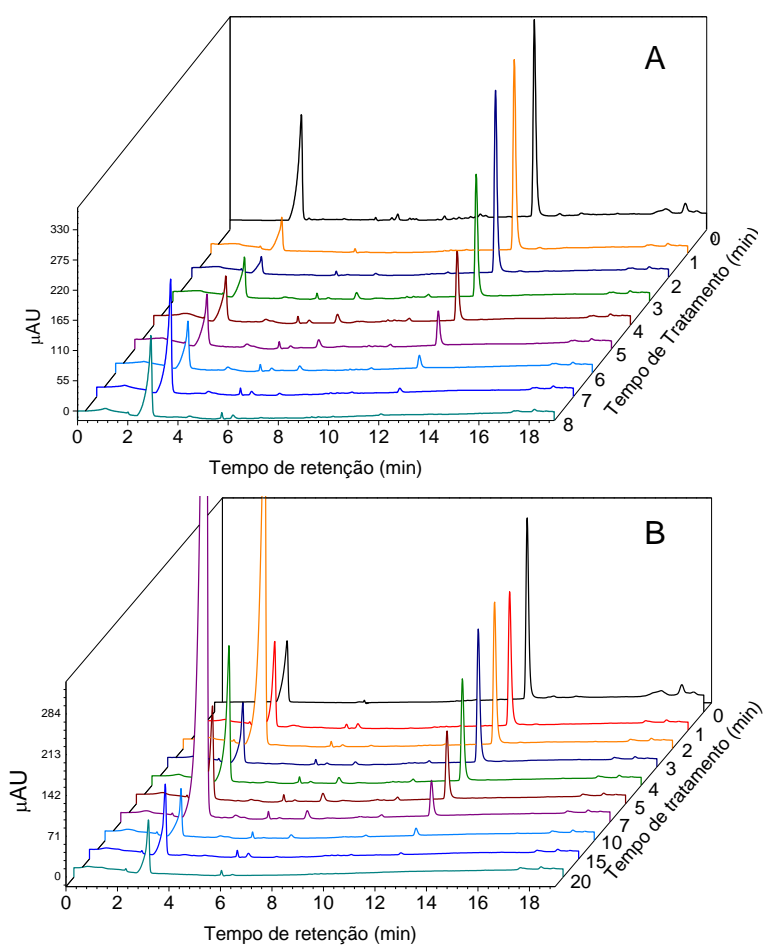
FIGURA 46. MONITORAMENTO DA FOTOCATÁLISE UV-A DO FENOL (10 mg L^{-1} EM pH 6,5) EM SISTEMA SATURADO COM OXIGÊNIO (A) E SISTEMA EM FLUXO CONSTANTE DE OXIGÊNIO (B)



FONTE: Autora (2017)

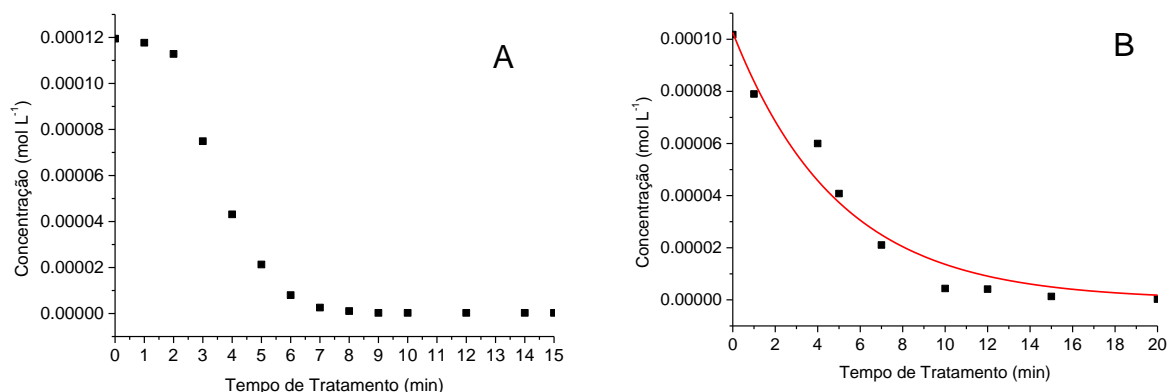
A análise cromatográfica (FIGURA 47 A e B) sugere a formação dos mesmos subprodutos de degradação observados nos estudos anteriores, o que, por sua vez, sugere que a presença de elevadas concentrações de oxigênio não modifica os principais mecanismos de degradação. Por outro lado, o perfil de degradação em função do tempo (FIGURA 48 A e B) não foi ajustado à uma equação de segunda ordem, demonstrando que o mecanismo foi alterado. No experimento com oxigênio em fluxo o melhor ajuste foi alcançado para uma cinética de primeira ordem ($k = 0,2 \text{ s}^{-1}$ $R^2 = 0,96$), enquanto que no experimento saturado com oxigênio o perfil não foi ajustado a nenhuma das equações de ordem determinada utilizadas.

FIGURA 47. MONITORAMENTO CROMATOGRÁFICO DA FOTOCATÁLISE UV-A DO FENOL (10 mg L^{-1} EM pH 6,5) EM SISTEMA SATURADO COM OXIGÊNIO (A) E SISTEMA EM FLUXO CONSTANTE DE OXIGÊNIO (B)



FONTE: Autora (2017)

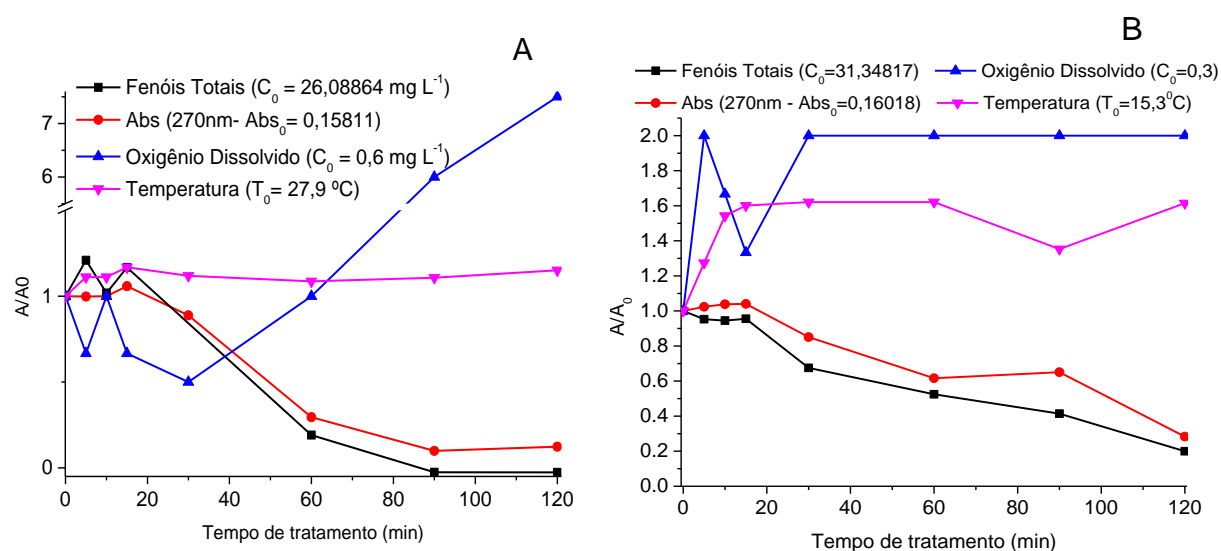
FIGURA 48. PERFIL DE DEGRADAÇÃO POR FOTOCATÁLISE UV-A DO FENOL (10 mg L^{-1} EM pH 6,5) EM SISTEMA SATURADO COM OXIGÊNIO (A) E SISTEMA EM FLUXO CONSTANTE DE OXIGÊNIO (B)



FONTE: Autora (2017)

No sistema previamente saturado com nitrogênio se observou que a degradação do substrato praticamente não acontece nos primeiros 15 min de reação (FIGURA 49 A), intervalo em que a concentração de oxigênio dissolvido é muito baixa ($0,6 \text{ mg L}^{-1}$). Subsequentemente, a agitação favorece a dissolução de oxigênio, como foi observado em um experimento controle na ausência de substrato e de fotocatalisador, o que faz com que a degradação se processe.

FIGURA 49. MONITORAMENTO DA FOTOCATÁLISE UV-A DO FENOL (10 mg L^{-1} EM pH 6,5) EM SISTEMA SATURADO COM NITROGÊNIO (A) E SISTEMAS EM FLUXO CONSTANTE DE NITROGÊNIO (B)

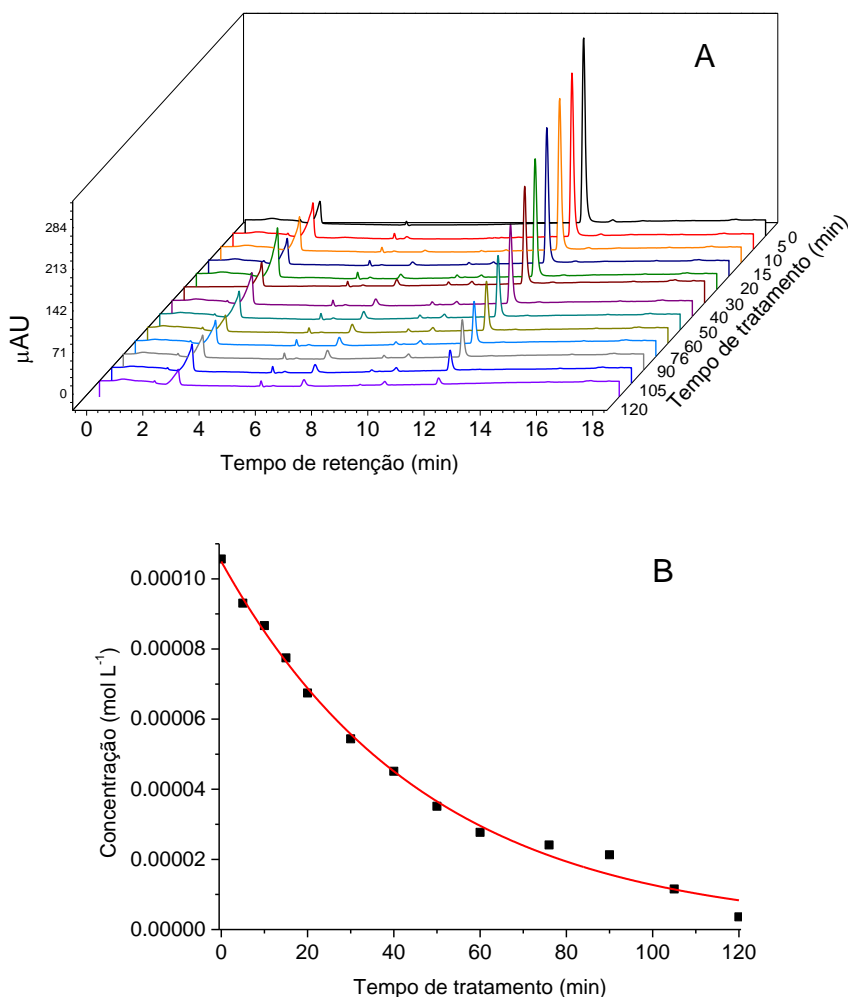


FONTE: Autora (2017)

Nos estudos envolvendo purga constante com nitrogênio (FIGURA 49 B) foi constatada a lenta degradação de fenol, viabilizada pelo leve aumento na concentração de oxigênio dissolvido. Nestas condições foi observada a geração do precipitado marrom que caracteriza a formação de formas poliméricas de fenol, o qual permaneceu até os maiores tempos de degradação praticados (120 min). Esta observação é coerente com os relatos de CHUN *et al.* (2000) que observaram uma clara dependência entre a degradação das formas poliméricas e a mineralização, em relação à presença de oxigênio dissolvido. As análises cromatográficas não mostraram produtos diferentes dos encontrados anteriormente (FIGURA 50 A), porém assim como no sistema saturado com oxigênio o perfil de degradação foi ajustado a equação cinética de primeira ordem com uma constante 10 vezes menor ($k = 0,02 \text{ s}^{-1}$ e $R^2 = 0,993$) (FIGURA 50 B).

É importante salientar que nitrogênio também é relatado como sequestrante de elétrons (ZHANG *et al.*, 2009), o que faz com que a sua presença contribua com a preservação dos buracos e com a geração de radical hidroxila. Assim, o efeito benéfico da oxigenação não deve ser apenas em função da sua ação como sequestrante de elétrons, devendo envolver também a formação de espécies ativas de oxigênio e a participação na continuidade das reações iniciadas pelo radical hidroxila e pelo buraco (ZIOILLI e JARDIM, 1998). Além disto, o perfil de degradação em função do tempo é alterado nos sistemas em excesso e ausência de oxigênio, demonstrando assim que o mecanismo é alterado.

FIGURA 50. MONITORAMENTO CROMATOGRÁFICO (A) E PERFIL DE DEGRADAÇÃO (B) DA FOTOCATÁLISE UV-A DO FENOLL (10 mg L^{-1} EM pH 6,5) SISTEMA SOB FLUXO CONSTANTE



FONTE: AUTORA (2017)

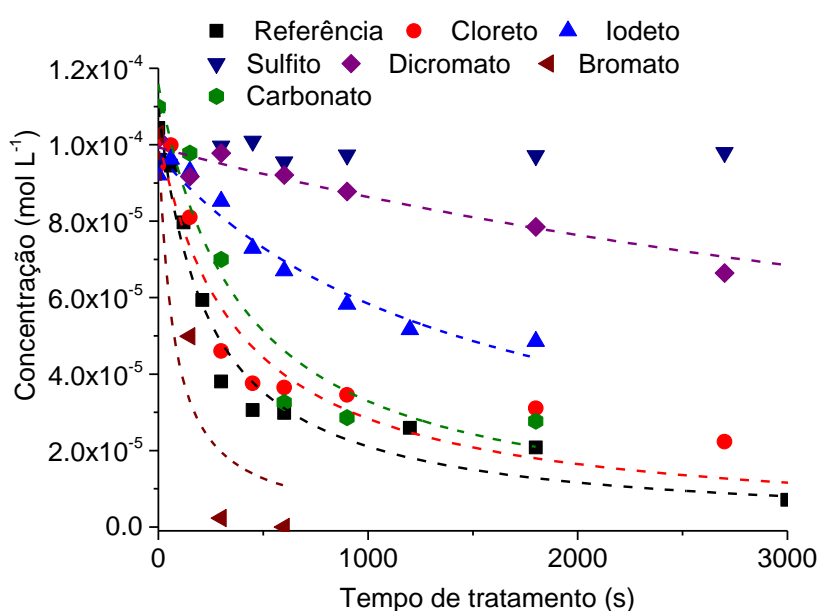
5.2.5 Efeito da presença de interferentes

Baseado nos resultados obtidos no estudo de EPR foram selecionados alguns interferentes para avaliar a sua influência na degradação do fenol. Os experimentos foram realizados da mesma forma que os anteriores, sendo acrescidos dos interferentes na concentração de 10 mmol L^{-1} , portanto aproximadamente 100 vezes a concentração do fenol.

Os resultados (FIGURA 51 e TABELA 3) indicam que todos os interferentes provocam alterações no processo de degradação de fenol, alterando as constantes de velocidade. É importante notar que a razão entre a constante de velocidade medida na presença do íon interferente e a constante do processo não interferido

($k/k_{\text{Ref.}}$) é próxima do valor de $I/I_{\text{Ref.}}$ calculado com base nos espectros de EPR, com exceção do dicromato, bromato e carbonato. Provavelmente em razão de o bromato poder agir como agente oxidante levando a oxidação do fenol. No caso do carbonato, a intensidade observada no estudo por EPR pode ser devido à decomposição do aduto DMPO-OCO₂ em DMPO-OH, o que leva a um falso positivo da interferência de CO₃²⁻ na formação de [•]OH.

FIGURA 51. PERFIL DE DEGRADAÇÃO DA FOTOCATÁLISE UV-A DO FENOL (10 mg L⁻¹ EM pH 6,5) NA PRESENÇA DE ÍONS INTERFERENTES (10 mmol L⁻¹)



FONTE: Autora (2017)

TABELA 3. CONSTANTES CINÉTICAS DE SEGUNDA ORDEM PARA A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO FENOL NA PRESENÇA DE INTERFERENTES

Interferente	k (Lmol ⁻¹ s ⁻¹)	R^2	$k/k_{\text{Ref.}}$	I/I_{Ref}
Referência	38,45	0,958	1	1
Cloreto	25,48	0,941	0,66	0,56
Iodeto	6,86	0,953	0,18	0,10
Sulfito	-----	-----	--	0
Dicromato	1,51	0,973	0,04	0,2
Bromato	137,8	0,850	3,68	0
Carbonato	21,74	0,905	0,56	2,4

Resultados similares na presença de carbonato e cloreto são relatados por YAWALKAR *et al.* (2001) para a degradação do fenol por radiação solar, o que de acordo com os autores está associado à diminuição na adsorção do fenol na presença de cloreto, e ao sequestro de radical hidroxila pelo carbonato, que influencia menos na adsorção. Assim, o efeito dos ânions na degradação do fenol no presente estudo pode estar relacionado à adsorção, entretanto a observação de valores similares aos encontrados no estudo de EPR ($k/k_{Ref.} \sim I/I_{Ref.}$) demonstra uma importante influência dos íons no sequestro de radicais e/ou buraco, e por sua vez a influência do buraco e/ou radical hidroxila na degradação do fenol.

Os íons cloreto e iodeto podem levar a formação dos seus respectivos radicais (Cl^\bullet e I^\bullet), os quais poderiam também reagir com o fenol. Porém LEWANDOWSKI e OLLIS (2003), observaram que tolueno reage apenas com radical cloro e não iodo. E ainda os radicais não foram observados por EPR. No caso do carbonato a diminuição na constante pode ser devido ao sequestro do radical hidroxila, como proposto na literatura (ANDREOZZI, 1999), assim o radical CO_3^\bullet deve ser menos eficiente em relação ao $^\bullet OH$ na degradação do substrato.

Os resultados na presença de $Cr_2O_7^{2-}$ e BrO_3^{2-} são os mais intrigantes, uma vez que são agentes oxidantes ambos deveriam aumentar a degradação do fenol, entretanto o oposto é observado, pelo menos no caso do dicromato. Assim, para BrO_3^{2-} como não houve formação de DMPO-OH no estudo por EPR (seção 5.1.1.4) o aumento na degradação do substrato na sua presença não pode ser atribuído ao sequestro do elétron, mas devido ao próprio ânion, ou mesmo ao radical formado na sua presença (FIGURA 24 B), reagir com o fenol mais rapidamente que $^\bullet OH$ ou h^+ . Já para $Cr_2O_7^{2-}$ $k/k_{Ref.}$ é ainda menor que $I/I_{Ref.}$, possivelmente devido a dificuldade de absorção de radiação pelo TiO_2 e fenol na sua presença, uma vez que a solução apresenta cor levemente laranja.

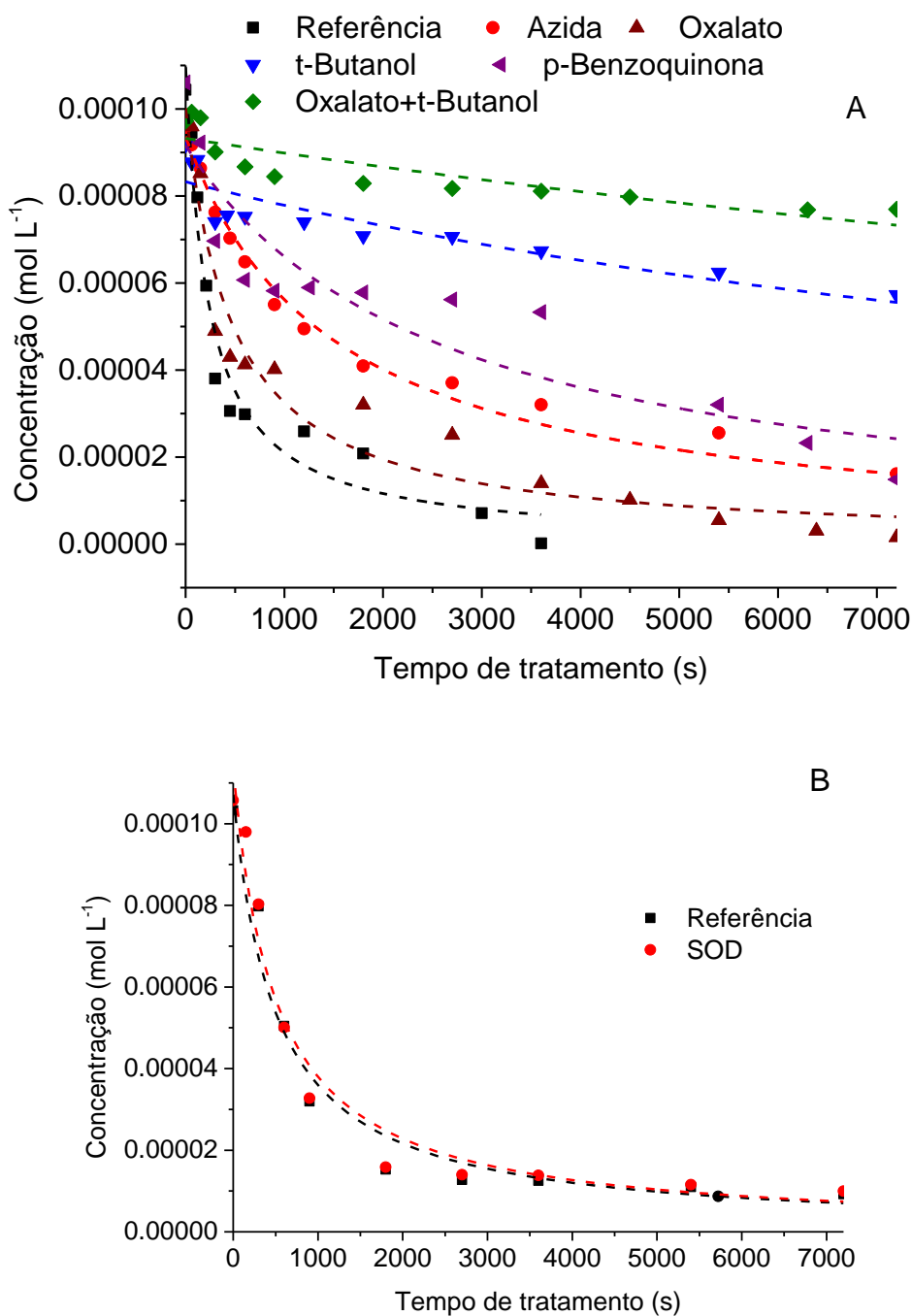
De modo geral esta etapa do trabalho demonstra haver uma correlação entre a formação de $^\bullet OH/h^+$ e a degradação fotocatalítica do fenol na presença dos íons interferentes, o que por sua vez indica a participação dessas espécies na sua degradação. Ademais, o efeito de bromato e dicromato parecem desconexos, desta forma seu uso como sequestrante de elétrons não é aconselhável.

5.2.6 Efeito da presença de agentes sequestrantes

Agentes sequestrantes são frequentemente utilizados nos trabalhos da literatura com o objetivo de avaliar a contribuição de cada espécie ativa na degradação do substrato em questão. No presente estudo foi avaliada a influência das principais espécies ativas teoricamente formadas no processo de fotocatalise ($\bullet\text{OH}$, h^+ , $^1\text{O}_2$ e $\text{O}_2^{\bullet-}$), utilizando-se sequestrantes selecionados com base na literatura, correspondendo a terc-butanol 10 mmol L^{-1} (para sequestro de $\bullet\text{OH}$), oxalato 6 mmol L^{-1} (para h^+), azida sódica 10 mmol L^{-1} (para $^1\text{O}_2$), p-benzoquinona $0,1\text{ mmol L}^{-1}$ (para $\text{O}_2^{\bullet-}$) e superóxido dismutase 3000 U L^{-1} (para $\text{O}_2^{\bullet-}$).

Os experimentos foram realizados da mesma forma que os anteriores, com adição dos sequestrantes em concentrações de aproximadamente 100 vezes a concentração do fenol, o que evita a influência de efeitos limitados pela concentração. O oxalato e p-benzoquinona foram utilizados em concentrações menores, devido à sua menor solubilidade e aos limites para análise por HPLC. A SOD tem o melhor desempenho em pH 7,5, assim o ensaio com este sequestrante foi realizado em tampão fosfato $0,1\text{ mol L}^{-1}$ pH 7,5, utilizando-se experimentos controle nestas condições, destacados em azul na tabela. Os resultados deste estudo são apresentados a seguir (FIGURA 52 A e B e TABELA 4).

FIGURA 52. MONITORAMENTO DA FOTOCATÁLISE UV-A DO FENOL (10 mg L^{-1} EM pH 6,5) NA PRESENÇA DE SEQUESTRANTES: P-BENZOQUINONA ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$), T-BUTANOL (10 mmol L^{-1}), OXALATO (6 mmol L^{-1}) E AZIDA (10 mmol L^{-1}) (A) E NA PRESENÇA DE SOD (3000 U L^{-1} EM pH 7,5)



FONTE: Autora (2017)

TABELA 4. CONSTANTES CINÉTICAS DE SEGUNDA ORDEM PARA A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO FENOL NA PRESENÇA DE AGENTES SEQUESTRANTES

Interferente	k (Lmol ⁻¹ s ⁻¹)	R ²	k/k _{Ref.}
Referência	38,45	0,958	1
Azida	7,12	0,986	0,19
Oxalato	20,71	0,948	0,54
t-butanol	0,83	0,757	0,02
p-benzoquinona	4,22	0,828	0,11
t-butanol+oxalato	0,41	0,720	0,01
Referência pH 7,5	18,46	0,963	1
SOD	17,52	0,963	0,78

Com base na diminuição da velocidade de degradação observada na presença dos sequestrantes (FIGURA 52 E TABELA 4), é possível supor, em primeira análise, que todos os radicais influenciam a degradação fotocatalítica do fenol. Entretanto, é difícil afirmar que um deles apresenta maior influência em relação a outro ou estimar quantitativamente a contribuição de cada agente oxidante, em razão das diferenças cinéticas associadas a cada processo de sequestro. Além do mais, o agente sequestrante pode interferir nos mecanismos de degradação, podendo levar a rotas de reação diferentes. Neste sentido, o ajuste cinético deve ajudar a interpretar o mecanismo, uma vez que faltas de ajuste podem estar associadas a mudanças mecanísticas introduzidas pelo sequestrante, como observado no caso de t-butanol e p-benzoquinona (TABELA 4).

No caso dos sequestrantes não foi observado relação entre $k/k_{Ref.}$ e $I/I_{Ref.}$. Contudo, algumas considerações podem ser feitas a este respeito:

a) O espectro de EPR demonstra que, na concentração utilizada, t-butanol não tem capacidade para sequestrar todo o $\bullet OH$ formado. Assim, a expressiva perda de eficiência de degradação observada na presença deste sequestrante sugere uma significativa participação do radical hidroxila. Além disto, a permanência do precipitado marrom em processos aplicados na presença de t-butanol sugere a necessidade do $\bullet OH$ para degradar o polímero formado.

A baixa adsorção do fenol no fotocatalisador dá suporte às teorias de que o radical hidroxila pode agir no *bulk* da solução (PELIZZETTI e MINERO, 1993),

mesmo que a sua difusão para a solução seja de, no máximo, de 100 Å (TURCHI e OLLIS, 1990). Ainda, pode se observar que o perfil cinético não está bem ajustado à equação cinética de segunda ordem, demonstrando haver uma possível alteração no mecanismo.

b) Os resultados observados na presença de oxalato demonstram a participação dos buracos no processo de degradação, mesmo que o fenol não seja significativamente adsorvido no TiO_2 . O oxalato também pode reagir com radical hidroxila em certas condições experimentais. Entretanto, dos sequestrantes disponíveis, oxalato é o que apresenta a menor constante de velocidade de reação com radical hidroxila, o que legitima a observação anterior.

Na presença de oxalato e t-butanol a degradação de fenol foi seriamente inibida, o que sugere a participação preponderante de $\bullet\text{OH}$ e h^+ . De acordo com MINERO *et al.* (2000) em um estudo utilizando álcoois como sequestrantes a degradação do fenol é viabilizada pela presença de radical hidroxila e buracos capturadas na superfície do TiO_2 . Ainda, segundo o estudo cinético de MONTROYA e ATITAR *et al.* (2014) o fenol pode reagir com o buraco fotogerado (h^+) e com o buraco capturado na superfície (TiO^*), sendo a segunda mais rápida.

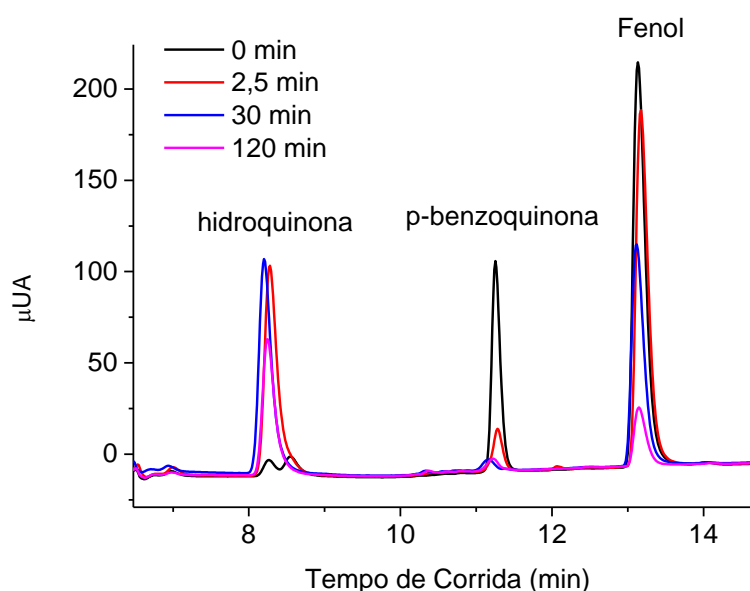
c) A degradação observada na presença de azida permite, em princípio, avaliar a participação do oxigênio singlete no processo. De acordo com os resultados preliminares obtidos por EPR o uso de azida leva à diminuição na formação de oxigênio singlete. Por outro lado, permite a produção de radical azida, que também pode participar do processo de degradação oxidativa.

A presença de outro radical, somada a não visualização de $\bullet\text{OH}$ torna difícil a interpretação do resultado, desta forma nenhuma conclusão pode ser obtida com base neste experimento. Por outro lado, MATSUURA *et al.* (1969) sugerem a reação de fenol com $^1\text{O}_2$ a partir da abstração do hidrogênio do grupo fenólico.

d) Apesar de ser muito utilizada em estudos que objetivam o sequestro de $\text{O}_2^{\bullet-}$, a p-benzoquinona não foi uma boa escolha para estimar a sua influência na degradação do fenol. Primeiramente, a p-benzoquinona é um dos subprodutos da degradação do fenol, e, além disto, pode favorecer a geração de radical hidroxila e oxigênio singlete, tal como discutido nos resultados preliminares obtidos por EPR.

Análises cromatográficas da degradação de fenol na presença de p-benzoquinona demonstram sua rápida degradação e formação de hidroquinona (FIGURA 53), o que está de acordo com o mecanismo sugerido na seção 5.1.1.8, sobre a formação do radical semiquinona, demonstrando que a p-benzoquinona é reduzida durante a fotocatalíse.

FIGURA 53. MONITORAMENTO CROMATOGRÁFICO DA FOTOCATÁLISE UV-A DO FENOL (10 mg L⁻¹ EM pH 6,5) NA PRESENÇA DE P-BENZOQUINONA (0,1 mmol L⁻¹)



FONTE: Autora (2017)

Na presença de p-benzoquinona torna-se mais evidente um período onde praticamente a degradação do fenol não ocorre (entre aproximadamente 1000 s e 3500 s). Na sua ausência o mesmo pode ser observado, entretanto, é menos significativo. Tal constatação pode estar relacionada ao que foi anteriormente discutido nas seções 5.1.1.8 e 5.1.2.2, ou a formação da hidroquinona propriamente, uma vez que é formada em maior concentração na presença de p-benzoquinona.

Para melhor entender a influência de $O_2^{\bullet-}$ durante a degradação do fenol, foi realizado um ensaio na presença de SOD, um sequestrante específico. Na sua presença não foi observado diferença significativa na cinética, neste sentido pode-se concluir que se formado, o $O_2^{\bullet-}$ não participa da degradação do fenol. Segundo antecedentes da literatura o mesmo é instável sendo desproporcionado, além disto, a reação do elétron é muito mais lenta que a reação do buraco, o que permitiria o

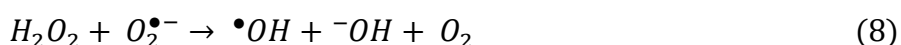
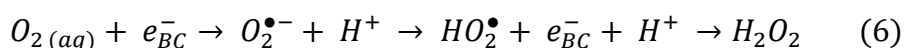
fenol ser degradado prevalentemente pelo buraco e radical hidroxila (GRELA *et al.*, 1996; HAYYAN *et al.*, 2016).

5.2.7 Considerações sobre a degradação do substrato modelo

Em concordância com as observações de MONTTOYA e ATITAR (2014), observou-se que a adsorção de fenol no fotocatalisador é pouco significativa. Mesmo assim, a degradação procede de maneira rápida, gerando subprodutos hidroxilados, principalmente a hidroquinona. A degradação do fenol foi mais bem ajustada a uma cinética de segunda ordem.

Estudos realizados na presença de sequestrantes e interferentes demonstram que a degradação do fenol é propiciada pela ação de h^+ , $\bullet OH$ e, possivelmente, por 1O_2 , mas não por $O_2^{\bullet -}$. Além do mais, de acordo com o modelo cinético Direto-Indireto, tanto o buraco fotogerado como o buraco capturado na superfície participam da degradação do fenol (MONTTOYA *et al.*, 2014).

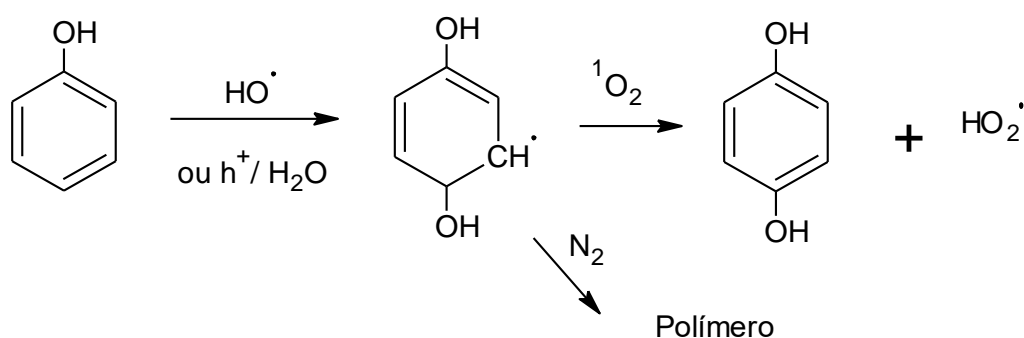
Quando na ausência de oxigênio, a degradação fotocatalítica de fenol segue uma cinética de primeira ordem, gerando preferencialmente formas poliméricas de fenol. Na presença de oxigênio (saturado ou em fluxo) a degradação de fenol é favorecida, mostrando um perfil análogo ao consumo de oxigênio e um perfil cinético diferente. Uma vez que a presença de SOD não induz alterações no processo de degradação, estima-se que $O_2^{\bullet -}$ não participe da degradação do fenol, o que faz com que o efeito da presença de oxigênio seja devido a outros fatores, incluindo a formação de 1O_2 ou de $\bullet OH$ (Equações 5-9). O $\bullet OH$ formado por esta via pode difundir com maior facilidade, o que pode propiciar a reação com fenol em solução.



Com base nas evidências experimentais apresentadas e de argumentos da literatura, um possível mecanismo para a degradação do fenol é apresentado na FIGURA 54. Neste mecanismo o fenol é hidroxilado a partir do ataque de $\bullet OH$ ou da

doação de elétron para o buraco e posterior adição de água. Na ausência de oxigênio, os radicais formados após a hidroxilação do fenol podem polimerizar ou, como proposto por MATSUURA *et al.* (1972), a polimerização pode envolver o radical formado pela abstração do hidrogênio do grupo fenólico. Em sistemas oxigenados, o oxigênio pode ser reduzido pelo radical formado pela hidroxilação (GLIGOROVSKI *et al.* 2015; MALATO *et al.* 2009). Além disto, tendo em vista os potenciais de redução do $^1\text{O}_2$ e do $^3\text{O}_2$ ($E(\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}) = -0,33 \text{ V}$ e $E(^1\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}) = 0,65 \text{ V}$, WARDMAN, 1989), a redução de $^1\text{O}_2$ pela semiquinona é mais espontânea.

FIGURA 54. PROPOSTA PARA O MECANISMO DE DEGRADAÇÃO DO FENOL



FONTE: Autora (2017)

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A técnica de EPR se mostrou uma ferramenta de grande valor para estudar a geração de espécies radicalares e de oxigênio singlete, assim como para avaliar o efeito da presença de interferentes e sequestrantes na sua formação. Com o uso da EPR foi possível comprovar a formação de radical hidroxila e de oxigênio singlete, bem como por em dúvida a formação e a relevância do íon radical superóxido. Os estudos permitiram comprovar o sequestro do radical hidroxila pelo t-butanol e pelo metanol e, ainda, supor o sequestro do buraco pelo oxalato, ácido fórmico e iodeto. Foram, inclusive, observados efeitos divergentes em relação a antecedentes da literatura, como no caso do efeito de dicromato, bromato e, principalmente, p-benzoquinona, a qual levou ao aumento na concentração tanto de radical hidroxila como de oxigênio singlete.

O fenol se mostrou um bom substrato modelo para o estudo dos mecanismos de degradação, basicamente em razão da existência de abundante literatura acerca da sua degradação por fotocatalise, o que facilita a avaliação comparativa de resultados experimentais. Além disto, a sua eficiente degradação fotocatalítica, mesmo não se adsorvendo significativamente no fotocatalisador, permite reforçar a hipótese de efetiva ação do radical hidroxila no *bulk* da solução.

Estudos cinéticos levaram a resultados que nem sempre foram concordantes com a literatura, mas que demonstram que o mecanismo de degradação é mais complexo do que parece, basicamente em razão de ser influenciado por diversos fatores, incluindo a intensidade da radiação e a presença de oxigênio dissolvido, esta última associada à formação de espécies reativas que podem alterar o mecanismo de reação. O conjunto de resultados permitiu sugerir vias reacionais mais favorecidas e, inclusive, propor um mecanismo de degradação para fenol

6.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho, apesar de ter propiciado conclusões bastante relevantes, deixa algumas questões sem resposta, o que nos permite realizar algumas sugestões para trabalhos futuros.

Não ficou bem entendido, por exemplo, como os íons bromato e dicromato interferem na formação do radical hidroxila. Assim, a sugestão diz respeito ao aprofundamento do estudo, objetivando interpretar este mecanismo.

Nos estudos realizados por EPR foi observada a formação de radical $\text{CO}_2^{\bullet-}$, na presença dos sequestrantes de lacuna (ácido fórmico e oxalato de sódio). Entretanto, ainda não é bem entendido o processo de formação deste radical, o que nos permite propor estudos adicionais orientados a desvendar este mecanismo.

Embora fenol seja um substrato muito utilizado em estudos de degradação por fotocatalise, poucos trabalhos investem em avaliações cinéticas. Desta forma, a sugestão diz respeito ao estudo aprofundado dos aspectos cinéticos envolvidos neste processo, levando-se em consideração o efeito de outros fatores, como a natureza e intensidade da radiação e a presença dos subprodutos formados.

REFERÊNCIAS

- AKTINS, P.W.; SHRIVER, D.F.; **Química Inorgânica**, 4ªEd., Porto Alegre, Bookman, 2008, p. 400, 401.
- ALAM, M. S.; RAO, B. S. M.; JANATA, E. bull; •OH reactions with aliphatic alcohols: Evaluation of kinetics by direct optical absorption measurement. A pulse radiolysis study. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 67, n. 6, p. 723–728, 2003.
- ANDREOZZI, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51–59, 1999.
- APHA. STANDART METHODS FOR EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (APHA-5550B). 19th edition, New York, 1995.
- ASAHI, R.; TAGA, Y.; MANNSTADT, W.; FREEMAN, A. Electronic and optical properties of anatase TiO₂. **Physical Review B**, v. 61, n. 11, p. 7459–7465, 2000.
- AUGUGLIARO, V.; BELLARDITA, M.; LODDO, V.; PALMISANO, G.; PALMISANO, L.; YURDAKAL, S.. Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 224–245, 2012.
- BAČIĆ, G.; SPASOJEVIĆ, I.; ŠEĆEROV, B.; MOJOVIĆ, M. Spin-trapping of oxygen free radicals in chemical and biological systems: New traps, radicals and possibilities. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 69, p. 1354–1366, 2008.
- BARBIERIKOVÁ, Z.; DVORANOVÁ, D.; SOFIANO, M.-V.; TRAPALIS, C.; BREZOVÁ, V. UV-induced reactions of Mg²⁺-doped anatase nanocrystals with exposed {001} facets: An EPR study. **Journal of Catalysis**, v. 331, p. 39–48, 2015.

BERR, M. J.; WAGNER, P.; FISCHBACH, S.; VANESKI, A.; SCHNEIDER, J. SUCHA, A.L.; JÄCKEL, F.; FELDMANN, J.; Hole scavenger redox potentials determine quantum efficiency and stability of Pt-decorated CdS nanorods for photocatalytic hydrogen generation. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 22, p. 2010–2013, 2012.

BINKLEY, R. W.; BINKLEY, E. R. **Radical Reactions of Carbohydrates. Volume I: Structure and Reactivity of Carbohydrate Radicals**. 2013.

BONINI, M. G.; MIYAMOTO, S.; MASCHIO, P. DI; AUGUSTO, O. Production of the carbonate radical anion during xanthine oxidase turnover in the presence of bicarbonate. **Journal of Biological Chemistry**, v. 279, n. 50, p. 51836–51843, 2004.

BOUGHELOUM, C.; MESSALHI, A. Photocatalytic Degradation of Benzene Derivatives on TiO₂ Catalyst. **Physics Procedia**, v. 2, n. 3, p. 1055–1058, 2009.

BRAME, J.; LONG, M.; LI, Q.; ALVAREZ, P. Trading oxidation power for efficiency: Differential inhibition of photo-generated hydroxyl radicals versus singlet oxygen. **Water Research**, v. 60, p. 259–266, 2014.

BREZOVÁ, V.; BILLIK, P.; VRECKOVÁ, Z.; PLESCH, G. Photoinduced formation of reactive oxygen species in suspensions of titania mechanochemically synthesized from TiCl₄. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 327, n. 1–2, p. 101–109, 2010.

BREZOVA, V.; STASKO, A.; BISKUPIC, S.; BLAZKOVA, A.; HAVLINOVA, B. Kinetics of Hydroxyl Radical Spin-Trapping in Photoactivated Homogeneous (H₂O₂) and Heterogeneous (TiO₂, O⁻²) Aqueous Systems. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 36, p. 8977–8984, 1994.

BREDOW, T.; JUG, K.; SINDOL Study of photocatalytic formation and reactions of OH radicals at anatase particles, **Journal of Physical Chemistry**, 99, 1995, p. 285–291.

BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}^-$) in Aqueous Solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 17, n. 2, p. 513–886, 1988.

CANLE L., M.; SANTABALLA, J. A.; VULLIET, E. On the mechanism of TiO_2 -photocatalyzed degradation of aniline derivatives. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 175, n. 2–3, p. 192–200, 2005.

CARL ZEISS MICROSCOPY ONLINE CAMPUS. Disponível em: <
<https://www.zeiss.com/microscopy/int/home.html>>

CARMICHAEL, A. J.; MAKINO, K.; RIESZ, P. Quantitative aspects of ESR and spin trapping of hydroxyl radicals and hydrogen atoms in gamma-irradiated aqueous solutions. **Radiation research**, v. 100, n. 2, p. 222–34, 1984.

CHEN, C.-Y.; JAFVERT, C. T. Photoreactivity of carboxylated single-walled carbon nanotubes in sunlight: reactive oxygen species production in water. **Environmental science & technology**, v. 44, n. 17, p. 6674–9, 2010.

CHEN, D.; RAY, A. K. Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO_2 , **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 23, p. 143–157, 1999.

CHEN, L.; ZHAO, C.; DIONYSIOU, D. D.; O'SHEA, K. E. TiO_2 photocatalytic degradation and detoxification of cylindrospermopsin. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 307–308, p. 115–122, 2015.

CHIOU, C. H.; WU, C. Y.; JUANG, R. S. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/ TiO_2 process. **Chemical Engineering Journal**, v. 139, n. 2, p. 322–329, 2008.

CHO, M.; CHUNG, H.; CHOI, W.; YOON, J. Different Inactivation Behaviors of MS-2 Phage and Escherichia coli in TiO_2 Photocatalytic Disinfection Different Inactivation Behaviors of MS-2 Phage and Escherichia coli in TiO_2 Photocatalytic Disinfection.

Applied and Environmental Microbiology, v. 71, n. 1, p. 270–275, 2005.

CHUN, H.; YIZHONG, W.; HONGXIAO, T. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis, **Chemosphere**, v. 41, p. 1205–1209, 2000.

CLAYDEN, J.; GEEVES, N.; WARREN, S. **Organic Chemistry**. 2^o ed. 2012, p. 1019-1050.

CZILI, H.; HORVA, A. Applicability of coumarin for detecting and measuring hydroxyl radicals generated by photoexcitation of TiO₂ nanoparticles, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 81, p. 295–302, 2008.

DAIMON, T.; HIRAKAWA, T.; KITAZAWA, M.; SUETAKE, J.; NOSAKA, Y. Formation of singlet molecular oxygen associated with the formation of superoxide radicals in aqueous suspensions of TiO₂ photocatalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 340, n. 2, p. 169–175, 2008.

DESKINS, N. A.; ROUSSEAU, R.; DUPUIS, M. Defining the Role of Excess Electrons in the Surface Chemistry of TiO₂, **Journal of Physic and Chemistry**, p. 5891–5897, 2010.

DIAZ-URIBE, C. E.; DAZA, M. C.; MARTÍNEZ, F.; PÁEZ-MOZO, E.A.; GUEDES, C.L.B.; DI, E... Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry Visible light superoxide radical anion generation by tetra (4-carboxyphenyl) porphyrin / TiO₂ : EPR characterization. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 215, n. 2–3, p. 172–178, 2010..

DROSOS, M.; REN, M.; FRIMMEL, F. H. The effect of NOM to TiO₂:interactions and photocatalytic behavior. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 328–334, 2015.

DUFOUR, F.; PIGEOT-REMY, S.; DURUPHTY, O.; CASSAIGNON, S.; RUAUX, V.; TORELLI, S.; MARIEY, L.; MAUGÉ, F.; CHANÁC, C., Morphological Control of TiO₂ Anatase Nanoparticles: What is the Good Surface Property to Obtain Efficient

Photocatalysts? **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 175, p. 350–360, 2015.

DVORANOVÁ, D.; BARBIERIKOVÁ, Z.; BREZOVÁ, V. Radical intermediates in photoinduced reactions on TiO₂ (An EPR spin trapping study). **Molecules**, v. 19, n. 11, p. 17279–17304, 2014.

EDREVA, A. Generation and scavenging of reactive oxygen species in chloroplasts: A submolecular approach. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 106, p. 119–133, 2005.

EMELINE, A. V.; RYABCHUK, V. K.; SERPONE, N. Dogmas and misconceptions in heterogeneous photocatalysis. Some enlightened reflections. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 39, p. 18515–18521, 2005.

EMELINE, A. V.; RYABCHUK, V.; SERPONE, N. Factors affecting the efficiency of a photocatalyzed process in aqueous metal-oxide dispersions Prospect of distinguishing between two kinetic models, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 133, p. 89–97, 2000.

ERSHOV, B. G.; JANATA, E.; ALAM, M. S.; GORDEEV, A. V. Studies of the reaction of the hydroxyl radical with the oxalate ion in an acidic aqueous solution by pulse radiolysis. **Russian Chemical Bulletin**, v. 57, n. 6, p. 1187–1189, 2008.

FINKELSTEIN, E. Spin trapping. Kinetics of the reaction of superoxide and hydroxyl radicals with nitrones. **Journal of the American Chemical Society**, n. 12, p. 4994–4999, 1980.

FOTIOU, T.; TRIANTIS, T. M.; KALOUDIS, T.; KALOUDIS, T.; SHEA, K. E.O.; DIONYSIUS, D.D.; HISKIA, A., Assessment of the roles of reactive oxygen species in the UV and visible light photocatalytic degradation of cyanotoxins and water taste and odor compounds using C e TiO₂. **Water Research**, v. 90, p. 52–61, 2016.

FUJIHARA, K.; OHNO, T.; MATSUMURA, M. Splitting of water by electrochemical combination of two photocatalytic reactions on TiO₂ particles. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 94, n. 24, p. 3705–3709, 1998.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, **Nature**, v. 238, p. 37,38, 1972.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 1, n. 1, p. 1–21, 2000.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 14, p. 2664–2672, 2007.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515–582, 2008.

GAMI, A. A.; SHUKOR, M. Y.; KHALIL, K. A.; DAHALAN, F. A.; KHALID, A.; AHMAD, S. A.; Phenol and Phenolic Compounds Toxicity. **Journal of Environmental Microbiology and Toxicology**, v. 2, n. 1, p. 11–23, 2014.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2008.

GLIGOROVSKI, S.; STREKOWSKI, R.; BARBATI, S.; VIONE, D.; Environmental Implications of Hydroxyl Radicals (•OH). **Chemical Reviews**, v. 115, n. 24, p. 13051–13092, 2015.

GÓRSKA, P.; ZALESKA, A.; HUPKA, J. Photodegradation of phenol by UV/TiO₂ and Vis/N,C-TiO₂ processes: Comparative mechanistic and kinetic studies. **Separation and Purification Technology**, v. 68, n. 1, p. 90–96, 2009.

GRAY, T. J.; AMIGUES, P. Photocatalysis and the electronic structure of zinc oxide. **Surface Science**, v. 13, n. 1, p. 209–221, 1969.

GREENSTOCK, C.L.; MILLER, R.W.; The oxidation of tiron by superoxide anion. Kinetics of the reaction in aqueous solution and in chloroplasts, **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics**, V. 396, 1975, p. 11-16.

GRELA, M. A; CORONEL, M. E. J.; COLUSSI, A J. Quantitative Spin-Trapping Studies of Weakly Illuminated Titanium Dioxide Sols. Implications for the Mechanism of Photocatalysis. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 95, p. 16940–16946, 1996.

GUALANDI, I.; TONELLI, D. A new electrochemical sensor for OH radicals detection. **Talanta**, v. 115, p. 779–86, 2013.

GUO, X.; LI, Q.; ZHANG, M.; LONG, M.; KONG, L.; SHOU, Q.; SHAO, H.; HU, W.; WEI, T. Enhanced photocatalytic performance of N-nitrosodimethylamine on TiO₂ nanotube based on the role of singlet oxygen. **Chemosphere**, v. 120, p. 521–6, 2015.

GUTIERREZ, P. L. MECHANISM(S) OF BIOREDUCTIVE ACTIVATION The Example of Diaziquone (AZQ). **Erasmus**, v. 6, p. 405–445, 1989.

HARBOUR, J. R.; ISSLER, S. L.; Involvement of the Azide Radical in the Quenching of Singlet Oxygen by Azide Anion in Water John. **Journal of American Chemical Society**, v. 692, n. 15, p. 903–905, 1982.

HAWKINS, C. L.; DAVIES, M. J. Detection and characterisation of radicals in biological materials using EPR methodology. **Biochimica et Biophysica Acta - General Subjects**, 1840, p. 708-721, 2014.

HAYYAN, M.; HASHIM, M. A.; ALNASHEF, I. M. Superoxide Ion: Generation and Chemical Implications. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 5, p. 3029–3085, 2016.

HERRMANN, J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 115–129, 1999.

HERRMANN, J.M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 3–4, p. 461–468, 2010.

HERRMANN, J.M.; PICHAT, P. Heterogeneous Photocatalysis Oxidation of Halide Ions by Oxygen in Ultraviolet Irradiated Aqueous Suspension of Titanium Dioxide. **J.C.S. Faraday I**, v. 76, p. 1138–1146, 1980.

HERRMANN, J. M. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, n. 2–3, p. 85–93, 2010.

HIRAKAWA, T.; YAWATA, K.; NOSAKA, Y. Photocatalytic reactivity for $O_2^{\bullet-}$ and OH^{\bullet} radical formation in anatase and rutile TiO_2 suspension as the effect of H_2O_2 addition. **Applied Catalysis A: General**, v. 325, n. 1, p. 105–111, 2007.

HUANG, X.; FENG, Y.; HU, C.;XIAO, X.; YU, D.; ZOU, X.. Mechanistic QSAR models for interpreting degradation rates of sulfonamides in UV-photocatalysis systems. **Chemosphere**, v. 138, p. 183–189, 2015.

HUANG, Z.; ZHENG, B.; ZHU, S.; YAO, Y.; YE, Y.; LU, W.; CHEN, W. Photocatalytic activity of phthalocyanine-sensitized TiO_2 – SiO_2 microparticles irradiated by visible light. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 25, p. 148–152, 2014.

HURUM, D. C.; AGRIOS, A. G.; CRIST, S. E.; GRAY, K.A.; RAJH, T.; THURNAUER, M.C. Probing reaction mechanisms in mixed phase TiO_2 by EPR.. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 150, n. 2–3, p. 155–163, 2006.

HURUM, D. C.; AGRIOS, A. G.; GRAY, K. A.; RAJH, T.; THURNAUER, M. C.

Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR, **Journal of Physical Chemistry B**, p. 4545–4549, 2003.

ISHIBASHI, K.; NOSAKA, Y.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A. Time-Dependent Behavior of Active Oxygen Species Formed on Photoirradiated TiO₂ Films, **The Journal of Physical and Chemistry B**, v. 102, n. 12, p. 0–3, 1998.

JI, Y.; ZHOU, L.; FERRONATO, C.; SALVADOR, A.; YANG, X.; CHOVELON, J.M. Degradation of sunscreen agent 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid by TiO₂ photocatalysis: Kinetics, photoproducts and comparison to structurally related compounds. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 140–141, p. 457–467, 2013

JO, W.; NATARAJAN, T. S. Influence of TiO₂ morphology on the photocatalytic efficiency of direct Z-scheme g-C₃N₄ / TiO₂ photocatalysts for isoniazid degradation, **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 549–565, 2015.

KABRA, K.; CHAUDHARY, R.; SAWHNEY, R. L. Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 24, p. 7683–7696, 2004.

KALYANARAMANS, B.; JANZENG, E. G.; MASON, P. Spin Trapping of the Azidyl Radical in Azide/Catalase/H₂O₂ and Various Azide/Peroxidase/H₂O₂ Peroxidizing Systems, **The Journal of Biological Chemistry**, v. 260, n. 7, p. 4003–4006, 1985.

KIM, H.; KIM, W.; MACKEYEV, Y.; LEE, G.; KIM, H.; TACHIKAWA, T.; HONG, S.; LEE, S.; KIM, J.; WILSON, L.; MAJIMA, T.; ALVAREZ, P.J.J; CHOI, W.; LEE, J.; Selective Oxidative Degradation of Organic Pollutants by Singlet Oxygen-Mediated Photosensitization: Tin Porphyrin versus C₆₀ Aminofullerene Systems, **Environmental Science and technology**, 46,p. 9606–9613 2012.

KIM, S.; CHOI, W. Kinetics and mechanisms of photocatalytic degradation of (CH₃)_nNH₄⁻ⁿ + (0 ≤ n ≤ 4) in TiO₂ suspension: The role of OH radicals. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 9, p. 2019–2025, 2002.

KIM, W.; TACHIKAWA, T.; MOON, G. H.; MAJIMA, T.; CHOI, W. Molecular-level understanding of the photocatalytic activity difference between anatase and rutile nanoparticles. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 53, n. 51, p. 14036–14041, 2014.

KLUG, D.; RABANI, J.; FRIDOVICH, I.; A Direct Demonstration of the Catalytic Action of Superoxide Dismutase through the Use of Pulse Radiolysis, **The Journal of Biological Chemistry**, v. 247, p. 4839-4842, 1972.

KONAKA, R.; KASAHARA, E.; DUNLAP, W. C.; YAMAMOTO, Y.; CHIEN, K.C.; KUANG, C.; INOUE, M. Irradiation of titanium dioxide generates both singlet oxygen and superoxide anion. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 27, n. 3–4, p. 294–300, 1999.

KONOVALOVA, T. A.; LAWRENCE, J.; KISPERT, L. D. Generation of superoxide anion and most likely singlet oxygen in irradiated TiO₂ nanoparticles modified by carotenoids. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 162, n. 1, p. 1–8, 2004.

KREMERS, W.; SINGH, A. Electron spin resonance study of spin-trapped azide radicals in aqueous solutions. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 58, n. 15, p. 1592–1595, 1980.

KRUMOVA, K.; COSA, G. Chapter I: Overview of reactive oxygen species. **Singlet Oxygen : Applications in Biosciences and Nanosciences, Volume 1**, p. 21, 2016.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

LEVINE, I.N.; **Physical Chemistry**, 6^oEd, Nova York, Higher Education, 2009, p. 576-577.

LEWANDOWSKI, M.; OLLIS, D. F. Halide acid pretreatments of photocatalysts for

oxidation of aromatic air contaminants: Rate enhancement, rate inhibition, and a thermodynamic rationale. **Journal of Catalysis**, v. 217, n. 1, p. 38–46, 2003.

LI, M.; YIN, J.-J.; WAMER, W. G.; LO, Y. M. Mechanistic characterization of titanium dioxide nanoparticle-induced toxicity using electron spin resonance. **Journal of food and drug analysis**, v. 22, n. 1, p. 76–85, 2014.

LIAO, Y.; BRAME, J.; QUE, W.; XIU, Z.; XIE, H.; LI, Q.; FABIAN, M.; ALVAREZ, P.J. Photocatalytic generation of multiple ROS types using low-temperature crystallized anodic TiO₂ nanotube arrays. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 434–441, 2013.

LINSEBIGLER, A. L.; YATES JR, J. T.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 735–758, 1995.

LIU, Y.; WU, J.; LU, H.; WANG, J.; QU, Y.; JING, L. Enhanced photocatalytic activities of commercial P25 TiO₂ by trapping holes and transferring electrons for CO₂ conversion and 2,4-dichlorophenol degradation. **Materials Research Bulletin**, v. 92, p. 23–28, 2017.

LIZ, M. V. DE. **Estudo da Potencialidade da fotocatalise heterogenea (TiO₂ e ZnO) e dos processos Fenton para remediação de águas contaminadas pelos strogênios Estrona, 17 α -Estradiol e 17 β - Etnilestradiol**, Universidade Federal do Paraná, 2013.

LU, G.; LINSEBIGLER, A.; YATES JR., J. T. Photooxidation of CH₃Cl on TiO₂ (110). A mechanism not involving H₂O. **Journal of physical chemistry**, v. 99, n. 19, p. 7626–7631, 1995.

MAKRIGIANNI, V.; GIANNAKAS, A.; DAIKOPOULOS, C.; DELIGIANNAKIS, Y.; KONSTANTINOU, I. Preparation, characterization and photocatalytic performance of pyrolytic-tire-char/TiO₂ composites, toward phenol oxidation in aqueous solutions.

Applied Catalysis B: Environmental, v. 174–175, p. 244–252, 2015.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1–59, 2009.

MALDOTTI, A.; AMADELLI, R.; CARASSITI, V.; CONSIDERABLE, I. An electron spin resonance spin trapping investigation of azide oxidation on TiO₂ powder suspensions., **Canadian Journal of Chemistry**, n. 7, 1988.

MARINHO, B. A.; DE LIZ, M. V.; LOPES TIBURTIUS, E. R.; NAGATA, N.; PERALTA-ZAMORA, P. TiO₂ and ZnO mediated photocatalytic degradation of E2 and EE2 estrogens. **Photochem. Photobiol. Sci.**, v. 12, n. 4, p. 678–683, 2013.

MARRIOTT, P. R.; PERKINS, M. J.; GRILLER, D. Spin trapping for hydroxyl in water: a kinetic evaluation of two popular traps1. **Can. J. Chem.**, v. 58, p. 803–808, 1980.

MARUSAWA, H.; ICHIKAWA, K.; NARITA, N. Hydroxyl Radical as a Strong Electrophilic Species, **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 10, p. 2283–2290, 2002.

MATSUURA, T.; YOSHIMURA, N.; NISHINAGA, A.; SAITO, I. Photoinduced reactions. XXX Hydrogen Abstraction from a phenol by singlet oxygen. **Tetrahedron Letters**, , n. 21, p. 1669–1671, 1969.

MATSUURA, T.; YOSHIMURA, N.; NISHINAGA, A.; SAITO, I. Photoinduced reactions-LVI. Participation of singlet oxygen in the hydrogen abstraction from a phenol in the photosensitized oxygenation. **Tetrahedron**, v. 28, n. 19, p. 4933–4938, 1972.

MAURINO, V.; MINELLA, M.; SORDELLO, F.; MINERO, C. A proof of the direct hole transfer in photocatalysis: The case of melamine. **Applied Catalysis A: General**, v. 521, p. 57–67, 2016.

MEDINAS, D. B.; CERCHIARO, G.; TRINDADE, D. F.; AUGUSTO, O. The carbonate radical and related oxidants derived from bicarbonate buffer. **IUBMB Life**, v. 59, n. 4, p. 255–262, 2007.

MENDIVE, C. B.; BREDOW, T.; SCHNEIDER, J.; BLESÁ, M.; BAHNEMANN, D. Oxalic acid at the TiO₂/water interface under UV(A) illumination: Surface reaction mechanisms. **Journal of Catalysis**, v. 322, p. 60–72, 2015.

MINERO, C.; MARIELLA, G.; MAURINO, V.; VIONE, D.; PELIZZETTI, E. Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic ions. 2. Competitive reactions of phenol and alcohols on a titanium dioxide-fluoride system. **Langmuir**, v. 16, n. 23, p. 8964–8972, 2000.

MITROKA, S.; ZIMMECK, S.; TROYA, D.; TANKO, J. M. How solvent modulates hydroxyl radical reactivity in hydrogen atom abstractions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 9, p. 2907–2913, 2010.

MONTOYA, J. F.; ATITAR, M. F.; BAHNEMANN, D. W.; PERAL, J.; SALVADOR, P. Comprehensive Kinetic and Mechanistic Analysis of TiO₂ Photocatalytic Reactions According to the Direct–Indirect Model: (II) Experimental Validation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 14276–14290, 2014.

MUNTER, R. Advanced Oxidation Processes - Current Status and Prospect. **Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.**, v. 50, n. 2, p. 59–80, 2001.

NARDI, G.; MANET, I.; MONTI, S.; MIRANDA, M. A.; LHIAUBET-VALLET, V. Free Radical Biology and Medicine Scope and limitations of the TEMPO / EPR method for singlet oxygen detection : the misleading role of electron transfer. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 77, p. 64–70, 2014.

NAZMUTDINOV, R. R.; SANTOS, E.; SCHMICKLER, W. Spin effects in oxygen electrocatalysis: A discussion. **Electrochemistry Communications**, v. 33, p. 14–17, 2013.

NOSAKA, Y.; DAIMON, T.; NOSAKA, A. Y.; MURAKAMI, Y. Singlet oxygen formation in photocatalytic TiO₂ aqueous suspension. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 6, p. 2917–2918, 2004.

NOSAKA, Y.; NAKAMURA, M.; HIRAKAWA, T. Behavior of superoxide radicals formed on TiO₂ powder photocatalysts studied by a chemiluminescent probe method, **Physical Chemistry Chemical Physics**, p. 1088–1092, 2002.

NOSAKA, Y.; NOSAKA, A. Understanding Hydroxyl Radical ([•]OH) Generation Processes in Photocatalysis. **ACS Energy Letters**, p. 356–359, 2016.

OCHIAI, T.; FUJISHIMA, A. Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 4, p. 247–262, 2012.

OHKO, Y.; TRYK, D. A.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A. Autoxidation of Acetaldehyde Initiated by TiO₂ Photocatalysis under Weak UV Illumination. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 15, p. 2699–2704, 1998.

OHTANI, B. Preparing Articles on Photocatalysis—Beyond the Illusions, Misconceptions, and Speculation. **Chemistry Letters**, v. 37, n. 3, p. 216–229, 2008.

OHTANI, B. Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 11, n. 4, p. 157–178, 2010.

ONONYE, A. I.; MCINTOSH, A. R.; BOLTON, J. R. Mechanism of the Photochemistry of p-Benzoquinone in Aqueous Solutions. 1. Spin Trapping and Flash Photolysis Electron Paramagnetic Resonance Studies. **Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 3, p. 6266–6270, 1986.

PALMISANO, G.; ADDAMO, M.; AUGUGLIARO, V.; CARONNA, T.; DI PAOLA, A.; LÓPEZ, E. G.; LODDO, V.; MARCÍ, G.; PALMISANO, L.; SCHIAVELLO, M. Selectivity of hydroxyl radical in the partial oxidation of aromatic compounds in

heterogeneous photocatalysis. **Catalysis Today**, v. 122, p. 118–127, 2007.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 2012.

PEIRÓ, A. M.; AYLLÓN, J. A.; PERAL, J.; DOMÉNECH, X. TiO₂-photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 30, n. 3–4, p. 359–373, 2001.

PELAEZ, M.; FALARAS, P.; LIKODIMOS, V.; SHEA, K.O.; DE, A.A.; DUNLOP, P.S.M.; BYRNE, J.A.; DIONYSIOU, D.D.; Use of selected scavengers for the determination of NF- TiO₂ reactive oxygen species during the degradation of microcystin-LR under visible light irradiation. **Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical**, v. 425, p. 183–189, 2016.

PELIZZETTI, E.; MINERO, C. Mechanism of the photo-oxidative degradation of organic pollutants over TiO₂ particles. **Electrochimica Acta**, v. 38, n. 1, p. 47–55, 1993.

RICHARD, C.; BOULE, P. Reactive species involved in photocatalytic transformations on zinc oxide. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 38, n. 1–4, p. 431–440, 1995.

RODRIGUES, M. B. **Degradação de espécies de relevância ambiental utilizando-se processos oxidativos avançados**, Universidade Federal do Paraná , p. 125, 2001.

RODRÍGUEZ, E. M.; MÁRQUEZ, G.; TENA, M.; ÁLVAREZ, P. M.; BELTRÁN, F. J.

Determination of main species involved in the first steps of TiO₂ photocatalytic degradation of organics with the use of scavengers: The case of ofloxacin. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 178, p. 44–53, 2015.

RYU, J.; CHOI, W. Substrate-Specific Photocatalytic Activities of TiO₂ and Multiactivity Test for Water Treatment Application. **Environ. Sci. Technol**, v. 42, n. 1, p. 294–300, 2008.

SAKAI, N.; FUJISHIMA, A.; WATANABE, T.; HASHIMOTO, K. Quantitative evaluation of the photoinduced hydrophilic conversion properties of TiO₂ thin film surfaces by the reciprocal of contact angle. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 4, p. 1028–1035, 2003.

SIMIC, M.; HAYON, E.; Comparison between the electron transfer reactions from free radicals and their corresponding peroxy radicals to quinones, **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 50, 1973, p. 364-369.

SCHNEIDER, J.; MATSUOKA, M.; TAKEUCHI, M.; ZHANG, J.; HORIUCHI, Y.; ANPO, M.; BAHNEMANN, D.W.; Understanding TiO₂ Photocatalysis : Mechanisms and Materials. **Chemical reviews**, v. 114, p. 9919–9986, 2014.

SCHWEITZER, C.; SCHMIDT, R. Physical mechanisms of generation and deactivation of singlet oxygen. **Chemical reviews**, v. 103, n. 5, p. 1685–1757, 2003.

SMALL, D. W.; SUNDSTROM, E. J.; HEAD-GORDON, M. Restricted Hartree Fock using complex-valued orbitals: A long-known but neglected tool in electronic structure theory. **Journal of Chemical Physics**, v. 142, n. 2, 2015.

SONG, J.; YAN, L.; DUAN, J.; JING, C. Journal of Colloid and Interface Science TiO_2 crystal facet-dependent antimony adsorption and photocatalytic oxidation. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 496, p. 522–530, 2017.

STETS, S.; DO AMARAL, B.; BACH, L.; NAGATA, N.; PERALTA-ZAMORA, P. G. New insight into monitoring degradation products during the TiO_2 -photocatalysis process by multivariate molecular spectroscopy. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6040–6046, 2017.

SUN, Y.; PIGNATELLO, J. J. Evidence for a surface dual hole-radical mechanism in the titanium dioxide photocatalytic oxidation of 2,4-D. **Environmental Science & Technology**, v. 29, n. 8, p. 2065–2072, 1995.

SUZUKI, H.; ARAKI, S.; YAMAMOTO, H. Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O_3 , UV, and TiO_2 for the degradation of phenol in water **Journal of Water Process Engineering**, v. 7, p. 54–60, 2015.

TACHIKAWA, T.; YAMASHITA, S.; MAJIMA, T. Evidence for crystal-face-dependent TiO_2 photocatalysis from single-molecule imaging and kinetic analysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 18, p. 7197–7204, 2011.

TAMAKI, Y.; FURUBE, A.; MURAI, M.; HARA, K.; KATOH, R.; TACHIYA, M.. Direct observation of reactive trapped holes in TiO_2 undergoing photocatalytic oxidation of adsorbed alcohols: Evaluation of the reaction rates and yields. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 2, p. 416–417, 2006.

TETSURO KAWAHARA, YASUHIRO KONISHI, HIROAKI TADA, NOBORU TOHGE, JUNJI NISHII, S. I. A Patterned TiO_2 (Anatase)/ TiO_2 (Rutile) Bilayer-Type Junction on

the Photocatalytic Activity. **Angewandte Chemie**, v. 41, n. 101, p. 2811–2813, 2002.

TURCHI, C.S.; OLLIS D. F.; Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack, **Journal of Catalysis**, 122, **1990**, p. 178-192.

VAZ, S. R. **Degradação de Espécies Química de relevância ambiental e estudo preliminar de remediação de efluentes papaleiros via processos de oxidação avançados em fase homogênea**. Universidade Federal do Paraná, 2004.

VILLAMENA, F. A. **REACTIVE SPECIES DETECTION IN BIOLOGY REACTIVE SPECIES From Fluorescence to Electron Paramagnetic**. Cathleen Sether, 2016.

VILLAMENA, F. A.; HADAD, C. M.; ZWEIER, J. L. Kinetic Study and Theoretical Analysis of Hydroxyl Radical Trapping and Spin Adduct Decay of Alkoxycarbonyl and Dialkoxyposphoryl Nitrones in Aqueous Media. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 107, n. 22, p. 4407–4414, 2003.

VILLAMENA, F. A.; LOCIGNO, E. J.; ROCKENBAUER, A.; HADAD, C. M.; ZWEIER, J. L. Theoretical and experimental studies of the spin trapping of inorganic radicals by 5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO). 1. carbon dioxide radical anion. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 49, p. 13253–13258, 2006.

VILLAMENA, F. A.; ZWEIER, J. L. Superoxide radical trapping and spin adduct decay of 5-tert-butoxycarbonyl-5-methyl-1-pyrroline N-oxide (BocMPO) The acronym BocMPO will be used instead of BMPO to distinguish it from the BMPO which has already been assigned for 5-n-butyl-5-methyl-1-pyrroli. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 7, p. 1340–1344, 2002.

VILLARREAL, T. L.; GÓMEZ, R.; GONZÁLEZ, M.; SALVADOR, P. A kinetic model for distinguishing between direct and indirect interfacial hole transfer in the heterogeneous photooxidation of dissolved organics on TiO₂ nanoparticle suspensions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 52, p. 20278–20290, 2004.

WARDMAN, P. Reduction Potentials of One Electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 18, n. 4, p. 1637–1755, 1989.

WEIL, J.; BOLTON, J. **Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications**. 2006.

WONG, J. C. S.; LINSEBIGLER, A.; LU, G.; FAN, J.; YATES, J. T. Photooxidation of CH_3Cl on $\text{TiO}_2(110)$ Single Crystal and Powdered TiO_2 Surface, **Journal of Physical Chemistry**, 110, p. 335–344, 1995.

XIAO, J.; XIE, Y.; HAN, Q.; CAO, H.; WANG, Y.; NAWAZ, F.; DUAN, F. Superoxide radical-mediated photocatalytic oxidation of phenolic compounds over $\text{Ag}^+ / \text{TiO}_2$: Influence of electron donating and withdrawing substituents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 304, p. 126–133, 2016.

XU, Y.; SCHOONEN, M. A. A. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. **American Mineralogist**, v. 85, n. 3–4, p. 543–556, 2000.

YAMAKATA, A.; ISHIBASHI, T. A.; ONISHI, H. Kinetics of the photocatalytic water-splitting reaction on TiO_2 and Pt/tiO_2 studied by time-resolved infrared absorption spectroscopy. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 199, n. 1–2, p. 85–94, 2003.

YAN, X.; GAO, Q.; QIN, J.; YANG, X.; LI, Y.; TANG, H.; Morphology-controlled synthesis of Ag_3PO_4 microcubes with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 39, n. 8, p. 9715–9720, 2013.

YANG, S.; LOU, L.; WANG, K.; CHEN, Y. Shift of initial mechanism in TiO_2 -assisted photocatalytic process. **Applied Catalysis A: General**, v. 301, n. 2, p. 152–157, 2006a.

YAWALKAR, A. A.; BHATKHANDE, D. S.; PANGARKAR, V. G.; BEENACKERS, A. A. C. M. Solar-assisted photochemical and photocatalytic degradation of phenol, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 370, n. 2000, p. 363–370, 2001.

ZAMORA, P. L.; VILLAMENA, F. A. Theoretical and experimental studies of the spin trapping of inorganic radicals by 5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO). 3. Sulfur dioxide, sulfite, and sulfate radical anions. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 26, p. 7210–7218, 2012.

ZANGENEH, H.; ZINATIZADEH, A. A. L.; HABIBI, M.; AKIA, M.; HASNAIN ISA, M. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, p. 1–36, 2015.

ZENG, J.; YANG, H.; DENG, J.; LIU, H.; YI, X.; YANG, L.; YI, B.; Common characteristic assessments of transformation mechanism for substituted phenylurea herbicides by reactive oxygen species (ROSs) during photocatalytic process. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 519–526, 2015.

ZHANG, D.; QIU, R.; SONG, L.; ERIC, B.; MO, Y.; HUANG, X.; Role of oxygen active species in the photocatalytic degradation of phenol using polymer sensitized TiO_2 under visible light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2–3, p. 843–847, 2009.

ZHANG, J.; NOSAKA, Y. Mechanism of the OH Radical Generation in Photocatalysis with TiO_2 of Different Crystalline Types, **The Journal of Physical Chemistry**, v. 118, p. 10824–10832, 2014.

ZHANG, J.; NOSAKA, Y. Photocatalytic oxidation mechanism of methanol and the other reactants in irradiated TiO_2 aqueous suspension investigated by OH radical detection. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166–167, p. 32–36, 2015.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos

orgânicos catalisada por TiO_2 . **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319–325, 1998.